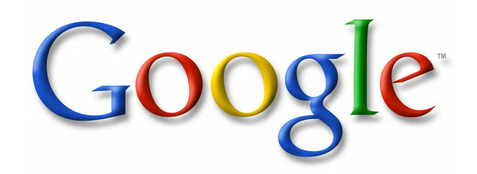



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906874 4







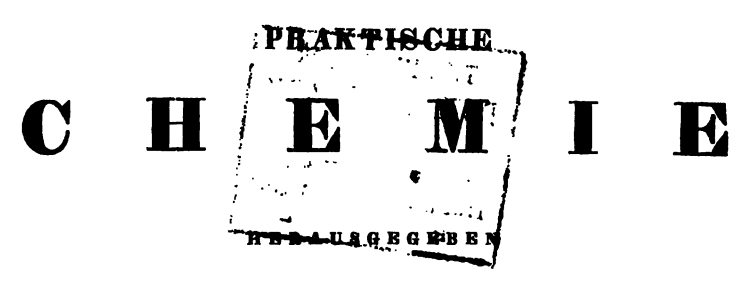


JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE



HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

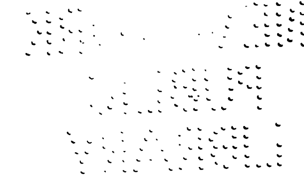
UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1845.

DRITTER BAND.



LEIPZIG 1845.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

36

SECHS UND DREISSIGSTER BAND.

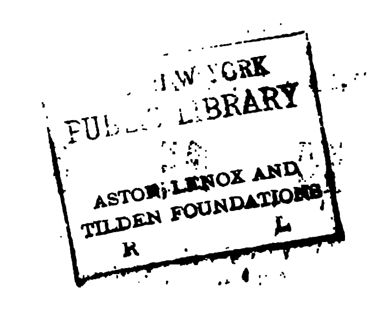
UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BÖTTGER, KNOP, SCHNEDERMANN, SCHÖNBEIN, SCHUBERT, SCHWEIGGER, WOLFF.

LEIPZIG 1845.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt des sechs und dreissigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Seite

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

Hierbei das Register über die 3 Bände des Jahrgangs 1845.

I.

Ueber das Amarin und einige andere Producte der bittern Mandeln.

Von

Aug. Laurent.

(*Comptes rendus mensuels par* *Aug. Laurent et Ch. Gerhardt. Févr.* 1845.)

Ich habe in den *Annales de Chimie et de Phys.*, 1842, *Tom. I. p.* 306, eine Abhandlung über eine Verbindung (*l'hydrure d'azobenzoïline*) bekannt gemacht, welche sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Bittermandelöl erzeugt. Ich habe angegeben, dass dieser Körper mit dem Hydrobenzamid isomer sei und dass, wenn man ihn mit Salzsäure behandle, er sich in einen mit dem Bittermandelöl isomeren Körper (*hydrure de benzoïline*) umsetze. Bei der Aufstellung der Formel für diese Verbindung habe ich einen Irrthum begangen. Ich habe sie durch $C_{14}H_{12}O_2$ dargestellt, wiewohl die Analysen die Formel $C_{14}H_{12}O_3$ verlangten. Die Zahlen, die ich gab, sind nach dieser letztern Formel berechnet. Wenn aber die Zusammensetzung des Azobenzoïlinhydrürs so ist, so kann man seine Bildungsweise nicht erklären, eben so wenig die Umsetzung in Azobenzoïlinhydrür, wenn man Ammoniak darauf einwirken lässt.

Ich hatte die folgende Gleichung aufgestellt:

$$C_{14}H_{12}N_{\frac{4}{3}} + H_4O_2 = C_{14}H_{12}O_2 + H_4N_{\frac{4}{3}}.$$

Die Analysen gaben:

$$C_{14}H_{12}N_{\frac{4}{3}} + H_6O_3 = C_{14}H_{12}O_3 + H_4N_{\frac{4}{3}} + H_2.$$

Es musste hier entweder in den Analysen oder in der Erklärung ein Irrthum stattfinden. Ich habe daher diesen Gegenstand wieder aufgenommen und bin zu denselben Resultaten gekommen; aber ich habe gefunden, dass das Benzoïlinhydrür (*hydrure de benzoïline*) *Chlor enthält*, und dass es eine Hydrochlorverbindung

einer organischen Base, des Azobenzoïlinhydrürs, ist. Ich vertausche diesen Namen und nenne den Körper *Amarin*, womit sein Ursprung aus dem Bittermandelöl und die Bitterkeit seiner Salze zugleich ausgedrückt ist. Ich will nun die Eigenschaften desselben beschreiben und eine einfachere Darstellungsmethode geben.

Amarin.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man Bittermandelöl in Weingeist und lässt einen Strom Ammoniakgas hindurchstreichen. Die gesättigte Lösung überlässt man sich selbst während 24 bis 48 Stunden. Nach dieser Zeit gesteht das Oel zu einer krystallischen kugelig-strahlig geordneten Masse, gewiss mit anderen Materien gemengt.

Ich konnte diese strahligen Kugeln nicht rein erhalten; denn bei einem Versuche, sie aus Aether umkrystallisiren zu lassen, erhielt ich sie nicht wieder. Ich halte sie für eine Verbindung von Ammoniak und einer dem Ammonialdehyd analogen Substanz.

Lässt man nun das Ganze mit wenig Wasser, um den Weingeist auszutreiben, sieden, und sättigt man die noch heisse Flüssigkeit mit Salzsäure, so setzen sich ölartige Materien ab, die zuweilen mit Nadeln von einer neuen Säure (Benziminsäure) gemengt sind, und worauf ich sogleich zurückkommen werde. Ist Wasser genug vorhanden und ist dieses noch heiss genug, so behält es Amarinhydrochlorat in Lösung; man muss sich durch nochmaliges Behandeln mit heissem Wasser überzeugen, dass die ölige Materie nichts mehr davon enthält, weil es schwer löslich ist. Man giesst die Lösung ab und neutralisirt mit Ammoniak. Es bildet sich sogleich oder nach einigen Minuten, je nachdem die Lösung mehr oder weniger concentrirt ist, ein Niederschlag von Amarin in mikroskopischen weissen Nadeln. Man bringt sie auf ein Filter, wäscht sie und nimmt sie in mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Weingeist auf. Diese Lösung neutralisirt man, noch während sie heiss ist, mit Ammoniak; beim Erkalten erhält man schöne und vollkommen reine Nadeln von Amarin.

Das Amarin ist farblos, geruchlos und fast geschmacklos. Nach und nach aber bringt es eine schwache Bitterkeit hervor. Es bläut rothes Reagenzpapier allmählig, ist in Wasser unlöslich; *heisser Weingeist* löst es hinreichend, und beim Erkalten krystal-

lisirt es daraus wiederum in sechsseitigen Nadeln, deren Basis durch 2 oder 4, einem rectangulären Octaëder angehörige Flächen ersetzt sind.

Wenn man es geschmolzen hat, so erstarrt es zu strahligen Rosetten. Es destillirt bei ziemlich hoher Temperatur ohne Zersetzung.

Brom greift es heftig an, es scheint, dass sich Amarinhydrobromat bildet und ein anderes Product; denn wenn man das Gemenge mit Ammoniak versetzt, so bildet sich eine feste Materie, welche aus alkoholischer Lösung kleine strahlige Kugeln und dann Amarin krystallisiren lässt. Diese kleinen Kugeln sind vielleicht Bromamarin. Ich habe nicht darauf gesehen, ob diese Flüssigkeit noch alkalisch war, denn als ich diese Untersuchung vornahm, wusste ich nicht, dass das Amarin eine Base sei.

Meine ältern Analysen, die ich ohne Sauerstoff machte und nach dem alten Atomgewichte berechnete, gaben 8—9 Tausendtheile an Kohlenstoff zu wenig; ich machte eine neue.

0,310 gaben 0,957 Kohlensäure und 0,185 Wasser.

Die Vergleichung mit der Rechnung giebt:

	Berechnet.	Gefunden.	Alte Analyse.
$C_{42} = 3150$	84,56	84,20	83,63
$H_{36} = 225$	6,04	5,97	6,10
$N_4 = 350$	9,40	9,70	9,70.

Amarinhydrochlorat.

Giesst man Salzsäure auf Amarin, so erhält man eine ölartige Materie, die ich früher als dem Bittermandelöl isomer betrachtet habe. Diese ist in Wasser wenig löslich. Beim Trocknen gesteht sie zu einer mehr und mehr festen Masse, die sich, so lange sie heiss ist, in Fäden ziehen lässt. Aether und Weingeist lösen sie leicht. Ich habe nicht versucht, ob man sie durch vorsichtiges Abdampfen krystallisirt erhalten kann.

Die Verbindung destillirt, ohne sich zu zersetzen, und verdichtet sich als ein Oel, welches beim Festwerden durchsichtig bleibt. Brom giebt mit demselben eine neue Verbindung.

Meine alte Analyse hatte die folgenden Resultate gegeben:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{42}	= 3150	74,3	74,03
H_{39}	= 244	5,76	5,75
Cl_2	= 442		
$O_{\frac{1}{2}}N_4$	= 400		
	4236.		

Es hielt also fast $\frac{1}{2}$ At. Wasser zurück.

Platinamarinchlorid.

Man löst in einer hinreichend grossen Menge siedenden Weingeists Amarinchlorid auf und giesst nachher Chlorplatin hinein. Beim Abkühlen setzen sich gelbe Nadeln ab, die sich anfangs in Form eines verlängerten Rechteckes gruppiren, welches dann durch Abrundung der Extremitäten in eine strahlige Ellipse übergeht. Untersucht man sie aber jetzt unter dem Mikroskope, so sieht man nun keine Nadeln mehr, sondern kleine körnige Krystalle, beinahe von der Form eines unregelmässigen Octaëders.

1,000 dieses bei 100° getrockneten Salzes gab beim Glühen 0,196 Platin, welches mit der folgenden Formel übereinstimmt:

		Berechnet.	Gefunden.
$C_{42}H_{36}N_4$	= 3725		
H_2Cl_6	= 1340		
Pt	= 1233	19,58	19,60
	6298.		

Schwefelsaures Amarin

bildet sich durch directe Vereinigung der Säure und der Base, ist in Wasser und in Weingeist löslich, es ist vielleicht das saure Salz. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man kleine Krystalle.

Salpetersaures Amarin.

Wenn man ein wenig mit heissem Wasser verdünnte Salpetersäure auf Amarin giesst, so erhält man eine weiche, nicht krystallinische Masse, die sich nachher in der hinreichenden Menge siedenden Wassers auflöst. Durch Abkühlen erhält man daraus *mikroskopische* Prismen.

Benziminsäure.

Ich habe oben angegeben, wie ich diese Säure erhalten habe. Der folgende Vorgang ist ohne Zweifel vorzuziehen. Nachdem man die Lösung des Bittermandelöls in Weingeist mit Ammoniak gesättigt und das Ganze 48 Stunden lang in Ruhe gelassen hat, giesst man Wasser auf das Product und giesst die wässerige Flüssigkeit, die das benziminsaure Ammoniak enthalten muss, ab. Beim Neutralisiren dieser Flüssigkeit mit Salzsäure muss Benziminsäure fallen. Um diese zu reinigen, muss man sie in einem Gemenge von Weingeist und Ammoniak auflösen, hierauf die Flüssigkeit zum Sieden bringen und mit Salzsäure neutralisiren. Es bilden sich nach und nach seidenartige, schneeweisse Krystallnadeln, die sich zu Boden setzen. Diese Säure ist beinahe unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist. Bei Anwendung von Hitze schmelzen sie; beim Versuch einer Destillation zersetzen sie sich.

Benzoïnam.

Wenn man während mehrerer Monate ein Gemenge von Weingeist, Ammoniak und Benzoïn in einem verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt, so erhält man eine Substanz, die ich *Benzoïnamid* genannt habe. Wenn man diese Methode ein wenig ändert, so erhält man andere Producte, die sehr schwer zu trennen sind; nur eins habe ich daraus darstellen können, welches man auf folgende Weise erhalten kann.

Man bringt Benzoïn und absoluten Weingeist in eine Flasche, lässt darauf einen Strom von Ammoniakgas hindurchstreichen und lässt das Ganze 4—5 Monate lang stehen. Nach dieser Zeit sind die Nadeln dieser Substanz verschwunden und an deren Stelle findet man nun mindestens 5 verschiedene neue Körper.

A. *Benzoïnam*,
B. *Einen krystallinischen Stoff*, } löslich in 800—100 Tausend Theilen Weingeist, Aether und Steinöl.

C. *Mikroskopische Nadeln*, ein wenig löslicher in Weingeist, wahrscheinlich Benzoïnamid.

D. *Rundliche Krystallkörner*, in Weingeist sehr löslich.

E. *Eine ölig harzige Substanz*, in Weingeist und noch mehr in *Aether löslich.*

Die alkoholische Flüssigkeit behält noch E. in Lösung und einen Antheil D. Lässt man den Rückstand mit Weingeist sieden, so kann man ihn vom C. befreien.

Es bleibt nun ein Gemenge von Benzoïnam und von B. zurück. Versuche, Weingeist, Aether und Steinöl zur Trennung anzuwenden, waren ohne Nutzen; eine Lösung von Kali in Weingeist löste dagegen den Körper B. Ich verdünnte darauf mit ein wenig Weingeist, filtrirte und erhielt hieraus bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag. Dieser zeigte nach dem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Weingeist zwei Arten von Krystallen, die vom B. verschieden waren. Dieses krystallisirt in sehr netten rhombischen Tafeln.

Um das auf dem Filter hinterbliebene Benzoïnam zu reinigen, habe ich folgenden Umstand angewandt, welcher, wenn ich ihn früher kennen gelernt hätte, mich in den Stand gesetzt hätte, dasselbe vom B., ohne dieses zu zerstören, zu trennen.

Ich goss Weingeist auf das Benzoïuam und ein wenig Salzsäure. Beim Sieden löste sich fast Alles. Die filtrirte Flüssigkeit gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak einen Niederschlag von weissem krystallinischem Benzoïnam.

Dieser Körper bildet sich auch häufig, wenn man Ammoniak auf Bittermandelöl einwirken lässt; ohne Zweifel rührt es vom Benzoïn her, welches fast immer darin enthalten ist.

Das Benzoïnam erscheint fast stets unter der Form weisser mikroskopischer Nadeln, geruchlos und unlöslich in Wasser. Aether und siedendes Steinöl lösen davon eine sehr kleine Menge. Durch Abkühlen erfüllen sich diese beiden Flüssigkeiten so sehr mit seidenglänzenden Nadeln, dass man glauben könnte, es sei sehr löslich. Es ist schmelzbar und krystallisirt zum Theil in Nadeln beim Erkalten.

Kali scheint darauf ohne Wirkung zu sein.

Salzsäure in Weingeist löst es sehr leicht. Verdünnt man mit Wasser, so schlägt sich ein wenig Benzoïnam nieder. Ammoniak fällt den Rest; die saure und sehr concentrirte Lösung in Weingeist giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme und nimmt eine röthliche Farbe an. Wasser, welches man in diese *Lösung giesst, schlägt* orangefarbene Flocken daraus nieder.

Die Analyse dieses Körpers gab:

I. 0,250
0,760 Kohlensäure,
0,134 Wasser.

II. 0,300
0,912 Kohlensäure,
0,162 Wasser.

III. 0,250 gaben 15,5 Stickstoff bei 0° und 0,760 M.

Dieses entspricht, in Procenten ausgedrückt, der Formel:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{56}	= 4200	83,15	82,9	82,9
H_{48}	= 300	5,90	5,8	6,0
O_2	= 200	4,05	3,9	3,7
N_4	= 350	6,90	7,4	7,4
	5050	100,00	100,0	100,0.

Die folgende Gleichung erklärt die Bildung dieser Verbindung:

2 Aeq. Benzoïn,

$$C_{56}\,H_{48}\,O_8 + H_{12}\,N_4 = C_{56}\,H_{48}\,O_2\,N_4 + H_{12}\,O_6.$$

Das Bittermandelöl (C_{14}) giebt unter dem Einflusse des Kali's Benzoïn (C_{28}). Dieses verwandelt sich unter Einfluss des Ammoniaks in Benzoïnam (C_{56}), oder in Benzoïnamid (C_{42}).

Die Art und Weise, wie sich die meisten Benzoïnverbindungen verhalten, wenn Wärme und Ammoniak auf sie einwirken, ist sehr merkwürdig. Sie zeigt, dass sie alle einem gemeinschaftlichen Kerne angehören, von dem die Eigenschaft, sich leicht desoxydiren zu können, herrührt, während ihr Atomgewicht sich mit 2, 3, 4, 6, 9 u. s. w. multiplicirt.

So verwandelt sich das benzoësaure Ammoniak (C_{14}) in Benzonitril, das Bittermandelöl in Benzensulphür, dieses in Stilben (C_{28}) und in Thionessal (C_{52}).

Derselbe Stoff in Benzoïn (C_{28}), oder in Hydrobenzamid, Benzhydramid, Amarin (C_{42}), Benzoïlinazotid, Azobenzoïl etc., oder endlich in Benzenazosulphür (C_{126}).

Das Benzoïn in Benzoïnamid (C_{28}), oder in Benzoïnam (C_{56}); das *Benzil in Imabenzil, Benzilin*, Benzilam (C_{28}); das benzoësaure

Silber in Bromobenzoïnsäure (C_{28}); das geschwefelte Bittermandelöl in Stilben, Amaron, Thionessal, Pikryl, Lophin etc.

Es ist klar, dass alle diese Verbindungen Fälle von Homodesmie sind. Wenn die Atome vom Azosulphür so gruppirt wären, dass sie nur ein einziges Molecül $C_{126} H_{108} S_{12}, N_4$ bilden könnten, wie könnte es sich dann so zersetzen, als ob es nur eine Verbindung von Schwefel und Benzenazotür wäre? Je mehr ich diese Verbindungen untersuche, desto mehr scheint es mir ausgemacht, dass sie die Gruppe $C_{14} H_{12}$ oder die davon durch Multiplication mit 2, 3, 4, 6...9 abgeleiteten enthalten. Sie gehen von der einen in die andere sehr leicht über, zersetzen sich und treten wieder zusammen in jedem Augenblicke.

So giebt das Bittermandelöl-Benzoïn; dieses spaltet sich und giebt rückwärts wiederum das Bittermandelöl. Das Benzensulphür verdoppelt sich, um Stilben zu bilden, dieses spaltet sich und erzeugt Benzen oder Bittermandelöl.

Das Benzenoxyd multiplicirt sich mit 3 oder mit 9, bildet Azotür oder Sulphazotür des Benzens, dieses kann durch Spaltung wieder Stilben oder Benzenoxyd hervorbringen.

Dasselbe gilt von den Isatinverbindungen, sie verdoppeln und vervielfachen sich und spalten sich von Neuem, um Isatin zu regeneriren.

Diese Theilungen und Spaltungen kommen häufiger vor, als man es glaubt. Gerhardt ist bereits so weit gekommen, dass ein Körper, so oft er zwei At. Wasserstoff aufgenommen hat, in der entstandenen Verbindung mit 2 zu multipliciren ist. So verhalten sich blauer Indigo, Alloxan, das Chinon, das Isatin etc., die sich in farblosen Indigo, Alloxantin und grünes Chinon und in Isatyd verwandeln u. s. w.

Ich werde in einer nächsten Abhandlung die Richtigkeit dieser Ansicht Gerhardt's darthun.

Constitution des Amarins.

Ich habe in einer früheren Abhandlung über die Darstellung des Anilins gezeigt, dass die organischen Basen die Constitution der Radicale derjenigen Reihen haben müssen, welchen sie angehören. Auf solche Weise entspricht $C_{12} H_{10}$ Ad dem Phen $C_{12} H_{12}$, das Arethas (Kakodylchlorür, mit weingeistigem Kali behandelt) $C_4 H_6 As$ entspricht dem Ethen $C_4 H_8$.

Ich habe gezeigt, dass das Anilin sich nicht durch Einwirkung des Ammoniaks auf Phensäure bildet, sondern durch Zersetzung des phensauren Ammoniaks.

Kurz, wenn man Ammoniak und Phensäure zusammenbringt, so bildet sich zuerst

phensaures Ammoniak	$= C_{12} H_{10} (H_8 N_2) + O_2,$
wovon sich dann trennen	$H_4 \quad O_2,$
und es bleiben	$C_{12} H_{10} (H_4 N_2).$

Das Amarin bildet sich durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Benzenoxyd. Da benzensaures Ammoniak unbekannt ist, so, scheint es, muss man zulassen, dass das Ammoniak das Benzenoxyd reducire, und dass der Stickstoff in das Amarin nicht im Zustande eines Amides, wie beim Anilin, sondern als einfacher Stoff eintrete. Man hat folgendes Verhalten:

3 At. Benzenoxyd:

$$C_{42} H_{36} (+ O_6)$$
$$+ H_{12} N_4$$
$$= (C_{42} H_{36} + N_4) + H_{12} O_6.$$

Demnach hätte das Amarin nicht die Zusammensetzung der organischen Basen, der Stickstoff wäre darin nicht im Zustande eines Amides.

Aber die Reaction wird nicht auf die Weise, wie ich es so eben auseinandergesetzt habe, stattfinden. Das Bittermandelöl kann mit Ammoniak drei isomere Verbindungen, das Hydrobenzamid, das Benzhydramid und das Amarin, entstehen lassen. Das Hydrobenzamid hat die Eigenschaften, die es der Benzoïnreihe anreihen, beibehalten, es verwandelt sich leicht in Oxyd und Benzen; es kann sich mit der Schwefelverbindung desselben Radicals vereinigen; es hat also die Constitution desselben, von dem es abgeleitet ist, beibehalten. Wenn man nun zulassen will, dass der Stickstoff so wie die meisten Metalle zwei Aequivalente haben, und wenn wir in diesem Falle $N\frac{2}{3} = Az$ als Aequivalent des Stickstoffes annehmen, so können wir die Bildung des Hydrobenzamides auf folgende Weise erklären:

$$C_{14} H_{12} + O_2$$
$$+ Az_2 H_4$$
$$= (C_{14} H_{12} + Az_2) + H_4 O_2 = \text{Hydrobenzamid}.$$

Das Benzhydramit könnte dann das gewöhnliche Aequivalent des Stickstoffes enthalten, und seine Formel würde dann sein:

$$C_{42} H_{36} + N_4.$$

Was das Amarin anbetrifft, so erinnere ich daran, was ich im Anfange dieser Abhandlung gesagt habe. Wenn man das Bittermandelöl mit Ammoniak und Weingeist behandelt, so verwandelt sich das Oel in eine aus strahlig krystallinischen Kugeln bestehende Masse. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist oder Aether erleidet dieses erste Product bestimmt eine Veränderung. Das Ganze war anfangs sehr löslich in Aether. Nach und nach, sowie man versucht, durch Umkrystallisiren ein reines Product zu erhalten, sieht man, dass sich eine Menge anderer bilden, von denen einige in Weingeist und in Aether fast unlöslich sind.

Diese Zersetzungen sind denen ähnlich, welche das Isatin in gesättigter und siedender Lösung in Weingeist durch das Ammoniak erfährt. Diese Flüssigkeit lässt der Reihe nach, wenn man versucht, die Körper zu trennen, Imesatin und Imasatin fallen. Aber diese Körper zusammengenommen erfordern die 20fache Menge an Weingeist, als die, worin sie anfangs gelöst zu sein schienen. Es bildet sich dann isatinsaures Ammoniak und Imesatin, welche sich darauf in Imasatin und isamsaures Ammoniak zersetzen.

Wenn sich nun das Bittermandelöl eben so verhielte und sich anfangs benzensaures Ammoniak bildete $= C_{14} H_{10} (H_8 N_2) + O_2$, welches dann, indem es sich in $C_{14} H_{10} (H_4 N_2)$ zersetzte, mit anderen vom Benzen abzuleitenden Verbindungen vereinigte, so könnte ich diese Umsetzungen folgendermaassen ausdrücken:

$$C_{14} H_{10} (H_8 N_2) + O_2 - H_4 O_2 = C_{14} H_{10} (H_4 N_2),$$
$$C_{14} H_{10} (H_8 N_2) + O_2 - H_8 O_2 = C_{14} H_{10} N_2,$$
$$C_{14} \quad H_{12} \quad + O_2 - \quad O_2 = C_{14} H_{12}.$$

Diese drei Radicale müssten sich nun vereinigen, um Amarin zu bilden, welches seine basische Natur dem oberen Ausdrucke verdankte.

II.

Ueber die Bildung des salpetrigsauren Aethers durch andere organische Körper als Weingeist.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Comptes rendus mensuels p.* Laurent *et* Ch. Gerhardt. *Avril* 1845.)

Auszug.

Gerhardt hat bei der Behandlung des Brucins mit Salpetersäure, wodurch sich diese Substanz, wie bekannt, roth färbt, die Bildung von salpetrigsaurem Aether wahrgenommen. Diese Reaction tritt unter bedeutender Erhitzung ein, endet aber, wenn man weiter keine Wärme einwirken lässt, ohne Entwickelung von salpetriger Säure und Kohlensäure.

Das Gas, welches sich dabei entwickelt, ist, wie gesagt, salpetrigsaurer Aether. Folgendes waren die Eigenschaften desselben. Es war in Wasser und leicht in Weingeist löslich und besass den charakteristischen Obstgeruch, brannte mit grünlicher Flamme, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe. Sowie es sich entwickelt, trübt es weder Kalkwasser, noch färbt es sich, indem es an die Luft tritt; erst beim Anzünden entwickelt es salpetrige Dämpfe, es ist daher frei von diesen und von Kohlensäure.

Aus Mangel an hinreichender Substanz konnte Gerhardt keine directe Analyse anstellen, indessen verglich er die Eigenschaften des Salpeteräthers, der durch Einleiten aus Stärke und Salpetersäure entwickelter dampfförmiger salpetriger Säure in Weingeist zu diesem Zwecke dargestellt wurde, mit seinem Producte. Auch nahm er auf die Vermuthung, dass das Brucin Krystallisationsweingeist enthalten könnte, Rücksicht, fand aber nur Krystallwasser, und das durch Austrocknen und Schmelzen im Oelbade völlig wasserfreie Brucin entwickelte, wie eine wahre Quelle dieses Körpers, so lange salpetrigsauren Aether, als noch ein Rückstand von Brucin bemerkbar war.

Um diese Reaction zu verstehen, isolirte Gerhardt den rothen Körper, indem er wenig Salpetersäure anwandte und mit kaltem Weingeist so lange auswusch, bis dieser nicht mehr sauer ablief. Nach dem Trocknen bei 100° hatte der Körper eine rothbraune Farbe. Er verbrennt sehr schwer, und bei zwei Verbren-

nungen erhielt er zwar denselben Wasserstoff, aber die Mengen des erhaltenen Kohlenstoffes differirten sehr.

I. 0,417 gaben 0,817 Kohlensäure und 0,202 Wasser.

II. 0,304 gaben 0,560 Kohlensäure und 0,152 Wasser.

Oder in Procenten:

I.	II.
53,4	50,9
5,3	5,2.

Die Analysen hält Gerhardt, auf dem Grund der schweren Verbrennlichkeit, in Beziehung auf den Kohlenstoff für fehlerhaft, muthmaasst indessen folgende Zusammensetzung für die orangerothe Masse:

C_{21} [H_{23} (N O_2)] N_2 O_6, abzuleiten von einem Körper = C_{21} H_{24} N_2 O_6.

Diese würde den Wasserstoff, welchen die Analysen gaben, erfordern, aber 56,6 Kohlenstoff, und wenn sie richtig ist, so erklärt sie die Bildung des Aethers leicht, indem 1 Aeq. Brucin + 2 Aeq. Salpetersäure = sind 1 Aeq. des rothen Körpers + 1 Aeq. salpetrigsauren Aethers:

$$C_{21} H_{26} N_2 O_4 + 2 N H O_3 = C_2 H_5 N O_2 + C_{21} (H_{13} N O_2) N_2 O_6.$$

Dieser rothe Körper zersetzt sich plötzlich mit Explosion, so wie die übrigen Verbindungen der Art. Ist er einmal trocken, so löst sich nur sehr wenig davon in siedendem Wasser, die Flüssigkeit trübt sich etwas beim Erkalten. Noch weniger löst er sich in siedendem Weingeist. Ammoniak löst ihn leicht und färbt ihn dunkler, bei einer gewissen Concentration erscheint die Flüssigkeit grün. Weingeist fällt nach völligem Austreiben des Ammoniaks durch Abdampfen dunkelgrüne, fast schwarze Flocken.

Die wässrige Lösung dieses neuen Productes ist grün, und scheint das Ammoniaksalz eine Amidsäure zu sein; Essigsäure fällt dunkelgrüne Flocken, aber concentrirte Salzsäure löst das Ganze mit derselben rothbraunen Farbe als den rothen Körper. Dieselbe grüne Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei dunkelgrüne Flocken. Kali löst den rothen Körper leicht mit gelbbrauner Farbe.

Ueberlässt man den rothen Körper in der salpetersauren Flüssigkeit einige Stunden sich selbst, so verwandelt er sich in einen *gelben, der in* Wasser unlöslich und dem Chromgelb äusserst

ähnlich ist. Auch dieser enthält eine Stickstoffsäure, denn er explodirt.

Nach diesen Erfahrungen prüfte Gerhardt noch mehrere andere Alkaloïde. Strychnin entwickelte zwar auch keine salpetrigen Dämpfe bei vorsichtigem Erwärmen, gab aber keinen salpetrigen Aether und verwandelte sich in einen gelbbraunen, nach dem Erkalten in Wasser chromgelben Körper.

Dagegen gab Narcotin, welches von verdünnter Salpetersäure unzersetzt gelöst wird, mit concentrirter Säure salpetrigsauren Aether. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit nur blassgelblich, dann bei eingetretener Reaction entsteht eine eigenthümliche röthliche Masse; aber sowie sich die Masse mehr erhitzt, erscheinen auch salpetrige Dämpfe.

III.

Notiz über die Constitution des Anilins.

Von

Laurent.

(*Revue scientifique*, *No.* 56. *Août* 1844.)

Das Anilin ist zu betrachten als Benzin, worin ein Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Amid ersetzt ist. Man kann dieses auf drei verschiedene Weisen zeigen.

1) *Durch seine Darstellung mit Hülfe des Nitrobenzids.*

Die Constitution dieses Körpers ist durch die Formel $C_{12}\ H_{10}\ (N_2\ O_4)$ auszudrücken. Es ist überflüssig, bei dieser Zusammensetzung zu verweilen, da der Isomorphismus keinen Zweifel lässt, dass die Untersalpetersäure den Wasserstoff ersetzen kann.

Wenn man Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff behandelt, so werden die 4 Aeq. Sauerstoff herausgenommen und 2 Aeq. Wasserstoff verbinden sich mit dem Stickstoff zu Amid und somit zu Anilin, dessen Formel $C_{12}\ H_{10}\ (N_2\ H_4)$ sein muss.

2) *Durch seine Bildung mit Hülfe der Anthranilsäure.*

Wenn man diese in der Hitze zersetzt, so entwickelt sich Kohlensäure und man erhält Anilin. Ich habe in einer früheren

Abhandlung gezeigt, dass die Anthranilsäure Amidobenzoïnsäure und ihre Formel die folgende sei:

$$\begin{array}{l} C_2, C_{12} H_{10} Ad + O_4\text{; sie giebt durch Subtraction von:} \\ \underline{C_2 \qquad\qquad\qquad O_4} \\ C_{12} H_{10} Ad, \quad \text{Anilamid.} \end{array}$$

3) *Durch seine Darstellung mit Hülfe von Phensäure.*

Ammoniak und Phensäure verbinden sich bei Rothglühhitze nicht, weil phensaures Ammoniak schon bei der Destillation in Ammoniak und Phensäure zersetzt wird.

Die Frage, weshalb diese beiden Körper bei Rothglühhitze nicht Anilin geben, während sie dieses bei einer Temperatur von 200 bis 300° im verschlossenen Rohre geben, beantwortet sich folgendermaassen:

Nimmt man an, dass das Ammoniak bei sehr hoher Temperatur die Phensäure reduciren könne, so müssten 2 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak 2 Aeq. Sauerstoff der Säure aufnehmen, um 2 Aeq. Amid zu hinterlassen. Diese würden die 2 Aeq. ausgetretenen Sauerstoff ersetzen und man würde eine dem Anilin isomere Verbindung erhalten, die aber die Constitution der Phensäure hätte:

$$\begin{array}{l} C_{12} H_{12} + O_2 \\ \underline{+ H_4 H_2 N_2} \\ C_{12} H_{12} + (HN)_2 + (H_4 O_2 \text{ ausgetreten}). \end{array}$$

Erhitzt man aber Ammoniak und Phensäure im verschlossenen Rohre, so sind es nicht mehr diese beiden Körper, die auf einander reagiren. Das Rohr enthält Ammoniumphenat und nicht Ammoniak und Phensäure. Ist das Rohr geschlossen, so kann sich diese Verbindung nicht in Ammoniak und Phensäure zersetzen, weil das Ammoniak durch den Druck zurückgehalten wird; die Zersetzung ist jetzt der ähnlich, welche oxalsaures Ammoniak unter ähnlichen Umständen erleidet.

Wenn die Formel der Phensäure

$C_{12} H_{12} + O_2$ ist, so ist die des phensauren Ammoniaks
$C_{12} H_{10} (H_8 N_2) + O_2$.

Erhitzt man nun dieses Salz so, dass das Ammoniak nicht entweichen kann, so muss die Reduction in der folgenden Weise stattfinden:

$$\begin{array}{l} C_{12}\,H_{10}\,(H_8\,N_2) + O_2 \\ -\quad H_4 \qquad O_2 \\ \hline C_{12}\,H_{10}\,(H_4\,N_2) \text{ und nicht } C_{12}\,H_{12} + (H_2\,N_2); \end{array}$$

die folgenden Reactionen zeigen klar, dass die Anthranilsäure zur Benzoïnreihe gehört, dass sie Amid enthält, und in Folge dessen auch, dass das Anilin ein Amid ist.

Producte durch Einwirkung erhöhter Temperatur:

Bittermandelöl	$C_2, C_{12}\,H_{12} + O_2 = C_{12}\,H_{12} + C_2\,O_2$,
Benzoësäure	$C_2, C_{12}\,H_{12} + O_4 = C_{12}\,H_{12} + C_2\,O_4$,
Nitrobenzoïnsäure	$C_2, C_{12}\,H_{10}\,X + O_4 = C_{12}\,H_{10}\,X + C_2\,O_4$,
Anthranilsäure	$C_2, C_{12}\,H_{10}\,Ad + O_4 = C_{12}\,H_{10}\,Ad + C_2\,O_4$.

Man sollte meinen, dass das Benzamid unter denselben Umständen Anilin geben müsste:

$$C_2, C_{12}\,H_{10}\,Ad + O_2 = C_{12}\,H_{10}\,Ad + C_2\,O_2.$$

Allein Barreswill und Boudault erhielten, indem sie dieses versuchten, Bittermandelöl, Wasserstoff und Stickstoff:

$$C_2, C_{12}\,H_{10}\,(H_4\,N_2) + O_2 = C_2, C_{12}\,H_{12} + O_2 + H_2\,N_2.$$

Dieser Versuch ist sehr interessant, weil er zeigt, dass das Radical $C_{14}\,H_{12}$ grösseren Einfluss als die Affinität auf die Zersetzung hat.

In Bezug auf Affinität oder Stabilität des Kernes könnte man ferner die folgenden Erfahrungen berücksichtigen:

Benzoylchlorür	$C_2, C_{12}\,H_{10}\,Cl_2 + O_2 = C_{12}\,H_{10}\,Cl_2 + C_2\,O_2$,
Benzoylsulphür	$C_2, C_{12}\,H_{10}\,S + O_2 = C_{12}\,H_{10}\,S + C_2\,O_2$,
Benzoylcyanür	$C_2, C_{12}\,H_{10}\,Cy + O_2 = C_{12}\,H_{10}\,Cy_2 + C_2\,O_2$,
Chlorobenzoïnsäure	$C_2, C_{12}\,H_{10}\,Cl_2 + O_4 = C_{12}\,H_{10}\,Cl_2 + C_2\,O_2$.

Die vorhergehenden Data zeigen, dass das Anilin ein Amid ist und dass es sich eben so mit dem Nicotin und den übrigen organischen Basen verhalten müsse. Sie bestätigen die Idee, welche Dumas über diese Arten von Verbindungen aufstellte, nur glaube ich, dass das Anilin sich auf gleiche Weise in einigen derselben vorfinde.

Mehrere Chemiker schreiben die basischen Eigenschaften der Gegenwart von Ammoniak darin zu und betrachten die Verbindungen als gepaarte, von Ammoniak und oxydirten oder nicht oxydirten *Kohlenwasserstoffen*.

Wenn man diesen Ausdruck gepaarter Verbindungen beibehält, sollte es dann nicht besser sein, die Chlorverbindungen z. B. als Chlorwasserstoffe, mit Radicalen gepaart, zu betrachten, so wie es die folgenden Beispiele zeigen?

Chlorkalium	$K + Cl_2$,
— Wasserstoff	$H_2 + Cl_2$,
— Wasserstoff, mit Ammoniak gepaart	$= H_2 (H_6 N_2) + Cl_2$,
— Wasserstoff mit Platinammoniak	$= H_2 \left(\begin{matrix} H_4 \\ Pt \end{matrix} N_2\right) + Cl_2$,
— Wasserstoff, mit Anil gepaart	$= H_2 (C_{12} H_{10} Ad) + Cl_2$,
— Wasserstoff, mit Nicotin gepaart	$= H_2 (C_{10} H_{10} Ad) + Cl_2$,
— Wasserstoff, mit Chinin gepaart	$= H_2 (Ch) Cl_2$.

Die Radicale dieser Verbindungen sind nicht hypothetisch wie alle diejenigen, welche man bis jetzt annimmt, und die Ammoniaksalze sind nicht von denen des Anilins und des Nicotins verschieden.

IV.

Einige Thatsachen zur Geschichte der Einwirkung der Salpetersäure auf organische stickstofffreie Körper.

Auszug aus einer Abhandlung, welche am 26. Januar 1845 in der Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Turin gelesen wurde.

Von

A. Sobrero.

In einer Notiz über das flüchtige Oel der Birke, welche ich 1842 der *Société de Pharmacie* zu Paris vorzulegen die Ehre hatte, habe ich einige Thatsachen bekannt gemacht, welche die Einwirkung der Salpetersäure auf die flüchtigen Kohlenwasserstofföle, auf die ätherischen sauerstoffhaltigen Oele und die Harze

betreffen. Ich habe dabei das Auftreten von Blausäure als eine fast constante Erscheinung bezeichnet. Meine Resultate schliessen sich an diejenigen an, welche Thénard lange vor mir bei der Oxydation solcher Körper durch Salpetersäure erhielt, deren Zusammensetzung sich als aus Kohle und Wasser bestehend ausdrücken lässt. Was ich jetzt hier mittheilen werde, sind die Resultate nachträglicher Untersuchungen, welche ich im Laufe des Jahres 1844 angestellt habe. Ich erinnere daran, dass Hr. Dalpiaz am 7. Juni 1843 der Societät die Entstehung von Blausäure bei der Bereitung des pharmaceutischen Salpeteräthers angezeigt hat, und dass die Herren Chatin und Derosne, welche einen Bericht über die Mittheilung von Dalpiaz machten, eine andere Thatsache hinzufügten, nämlich die Bildung der Blausäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Fette. Die Einen wie die Andern haben mithin die Fälle, wo sich Blausäure durch Salpetersäure bildet, vermehrt. Was ich nun noch hinzuzufügen habe, wird eine Ergänzung alles dessen sein, was bisher über diesen Gegenstand bekannt geworden ist. Zugleich nehme ich hier Veranlassung, Hrn. Boudet meinen Dank abzustatten, indem derselbe bei Bekanntmachung der Versuche von Dalpiaz auf meine früheren Versuche aufmerksam machte.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass sich jedesmal Blausäure bildet, wenn die Salpetersäure bei angemessener Temperatur und Concentration auf organische Körper einwirkt.

Diese Umstände müssen sich je nach der verschiedenen Flüchtigkeit oder Beständigkeit der zu oxydirenden Körper und nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, womit sich die Körper oxydiren, ändern. In allen Fällen, wo sich auf diesem Wege Blausäure bildet, bildet sich auch Ammoniak. Folgendes enthält die von mir beobachteten Thatsachen.

1) Wenn man salpetrigsauren Aether nach der Methode von Liebig darstellt, indem man einen Strom salpetriger Säure in schwachen Weingeist leitet, so kann man in diesem Weingeiste in den meisten Fällen Blausäure und Ammoniak nachweisen. Man kann eben so diese beiden Producte nachweisen, wenn man den salpetrigsauren Aether bei einer Temperatur von 15—21° über destillirtem Wasser einige Tage aufbewahrt hat.

2) Wenn man *salpetrigsauren* Aether bei erhöhter *Temperatur zersetzt, so bildet sich* ebenfalls Ammoniak und Blausäure.

Thénard hat dieses schon angegeben. 41,5 Grm. Aether gaben ihm eine geringe Menge von Blausäure und 0,40 Ammoniak. Aus folgenden Thatsachen ist ersichtlich, dass unter günstigeren Umständen die Mengen dieser Producte sich abändern. Bei Zersetzung dieses Aethers in der Weissglühhitze in einem mit Bimssteinstücken angefüllten Porcellanrohre erhielt ich bei zwei Versuchen: Blausäure 5,11 — 5,40 und Ammoniak 2,13 — 1,72 Proc. Bei dunkler Rothglühhitze, übrigens aber unter denselben Umständen als vorhin, erhielt ich: Blausäure 3,17 — 4,12 und Ammoniak 1,47 — 3,02. Wendet man statt Bimsstein Platinschwamm an, so erhält man weniger Blausäure und mehr Ammoniak. Bei zwei Versuchen gaben 100 Theile Aether: Blausäure 4,00 — 3,62 und Ammoniak 8,53 — 6,12. Wendet man statt Platinschwamm Kohle an, so erhält man fast keine Blausäure mehr, aber viel Ammoniak. 100 Theile Aether gaben: Blausäure 0,41 — 1,11 und Ammoniak 4,96 — 4,55.

3) Lässt man ein mit Aetherdampf beladenes Stickoxydgas durch ein weissglühendes Porcellanrohr streichen, so erhält man ebenfalls Blausäure und Ammoniak.

4) Eben so verhält sich Stickoxydulgas; der Versuch kann aber durch eine Explosion gefährlich werden.

5) Stickoxydgas, mit Terpentinöldampf beladen, auf dieselbe Weise wie oben behandelt, giebt ebenfalls Blausäure und Ammoniak.

6) Endlich erhält man stets Blausäure und Ammoniak, wenn, nach Behandlung eines Harzes, eines fetten Oeles, des Zuckers etc. mit Salpetersäure, die erhaltenen Producte destillirt werden.

V.

Ueber den Oxydationszustand des Eisens im Boden.

Von

Richard Phillips jun.

(*Philosoph. Magazine Journ. Vol. XXVI. No.* 174.)

Seit einiger Zeit habe ich meine Aufmerksamkeit auf Boden-*analysen gerichtet.* Es ist mir eine Bemerkung in den Werken

über Agriculturchemie von Prof. Johnston und Anderen aufgefallen, dass nämlich das Eisen, wenn es als Oxydul im Boden vorkommt, der Vegetation nachtheilig sein soll. Meine eigenen Untersuchungen führten mich dagegen zu dem Resultate, dass, wenn schon es nicht nöthig ist, dass das Eisen in diesem Oxydationszustande sich befindet, es dessenungeachtet in allen fruchtbaren Bodenarten so gefunden wird. Die Gründe, worauf sich die obigen Angaben stützen, sind folgende:

Moorerden hat man als für die Vegetation untauglich gefunden, und wenn man Pflanzen mit Moorwasser bewässerte, so hat sich dieses schädlich gezeigt. Die Erden enthalten nun das Eisen als Oxydul, und da dieses in Kohlensäure auflöslich ist, so wird es von dem Moorwasser, welches durch Oxydation seines grossen Humusgehaltes an der Luft sehr kohlensäurehaltig ist, aufgelöst. Von sehr vielen Analysen, die ich in meinem Laboratorium angestellt habe, führe ich die folgenden 6 an, um zu zeigen, dass, wie oben angeführt, in den fruchtbarsten Bodenarten das Eisen vorzugsweise als Oxydul vorkommt. Die beiden ersten Analysen sind von einem Boden und Unterboden des besten Weizenlandes im Lothiankreise. Diese Bodenarten wurden von dorther durch meinen Freund Mr. Wilson mitgebracht und von demselben analysirt. Er fand, dass das Eisen in der Ackerkrume als Oxydul enthalten war, während der Unterboden Eisenoxyd enthielt.

	Ackerkrume.	Unterboden.
Kiesel	77,0	68,0
Thonerde	8,8	16,3
Eisenoxydul	5,4	-Oxyd 7,4
schwefelsaurer Kalk	0,6	0,4
Kali- und Natronsalze	1,0	Spur
organische Materien	5,0	4,1
Feuchtigkeit	2,2	3,8
Talkerde	Spur	Spur
phosphorsaurer Kalk	Spur	—
	100,0	100,0.

Die folgende Analyse ist von einem Boden von Polder in Belgien. *Derselbe wurde* von demselben Chemiker besorgt und *analysirt. Die Gründe,* diesen zu wählen, bestanden in der

ausserordentlichen Fruchtbarkeit desselben; der Besitze
sicherte, dass er seit 50 Jahren nicht gedüngt sei.

Kieselerde	61,5
Thonerde	9,1
Eisenoxydul	3,1
kohlensaurer Kalk	16,4
kohlensaure Talkerde	0,7
Kali- und Natronsalze	0,8
organische Materie	6,2
Feuchtigkeit	2,2
phosphorsaurer Kalk und humussaure Salze	—
	100,0.

Die folgende Analyse ist von einem indischen, sehr f
baren Boden.

Kieselerde	40,0
Thonerde	29,7
Eisenoxydul	14,0
kohlensaurer Kalk	4,2
kohlensaure Talkerde	0,6
schwefelsaurer Kalk	0,3
Kali- und Natronsalze	0,4
organische Materie	8,9
Feuchtigkeit	1,9
phosphorsaurer Kalk	Spur
	100,0.

Die nun folgende Analyse ist von einem Boden von Berks
der Besitzer versicherte, derselbe sei der fruchtbarste seines G

Kieselerde	68,0
Thonerde	12,4
Eisenoxydul	5,0
kohlensaurer Kalk	6,4
schwefelsaurer Kalk	1,1
Kali- und Natronsalze	0,5
organische Materie	6,3
Feuchtigkeit	0,3
phosphorsaurer Kalk	Spur
	100,0.

Das folgende Beispiel ist die Analyse einer Bodenart, welche den Beinamen *virgin soil* führt. Ich erhielt sie von Yorkshire. Der Boden war als ein fruchtbarer bekannt und nach Aussage des Besitzers gut cultivirt. Die Analyse wurde von meinem Freunde Howard angestellt.

Kieselerde	72,4
Thonerde	12,0
schwefelsaurer Kalk	0,4
Eisenoxydul	5,1
Kali- und Natronsalze	0,7
organische Materie	7,4
Feuchtigkeit	2,0
	100,0.

Da diese Beweise für meinen Satz, dass das Eisenoxydul der Vegetation nicht nachtheilig sei, genügend sind, so hatte ich nur noch die Ursachen aufzusuchen, weshalb das Eisen, trotz seiner Tendenz, sich bei Luftzutritt so leicht höher zu oxydiren, hier unverändert als Oxydul existirt. Es scheint dieses daher zu kommen, dass durch die kohlenstoffreichen organischen Materien das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird und, indem dieses selbst Kohlensäure aufnimmt, vor der Einwirkung des Sauerstoffes der Luft geschützt bleibt, indem derselbe durch den Humus absorbirt wird.

Um auszumitteln, ob sich diese Voraussetzung durch die That bestätigen würde, habe ich über 200 Grm. des zuvor analysirten Bodens einen gelinden Luftstrom gehen lassen. In dem Zustande, in welchem ich denselben anwandte, enthielt er 18,5 Proc. Wasser. Diese 200 Grm. gaben nun 6 Grm. Kohlensäure = 1,63 Grm. Kohlenstoffverlust, und bei der Untersuchung des rückständigen Bodens zeigte sich das Eisenoxydul unverändert.

Der angewandte Apparat war eine Modification des von Liebig zum Trocknen organischer Körper angewandten. Die Luft ging zuvor durch einen Kugelapparat, welcher mit kaustischem Kali gefüllt war, hierauf durch den Apparat. Vom Apparat ging die Luft durch ein Chlorcalciumrohr, dann durch einen Kugelapparat mit Kali. An letzterem war eine mit Wasser gefüllte Woulf'sche Flasche befestigt und diese war mit einem Heber versehen. Durch den Heber wurde der Apparat in Thätig-

keit versetzt; die Gewichtszunahme des Kaliapparats von 6 Grm. bestimmte die Kohlensäure-Entwickelung.

Ich fand, dass das Eisen durch organische Materie unverändert bleibt. Indem ich zwei Proben, die eine mit kaltem Wasser, die andere mit heissem auswusch, wovon die erstere 1,95, die letztere 3,27 Proc. organische Materie und unorganische Salze enthielt, blieb, als die Rückstände an der Luft getrocknet wurden, das Eisenoxyd unverändert. Dass es auch nicht als Oxydoxydul darin enthalten war, wurde mit dem Magneten, nachdem es aufgelöst und gefällt war, bewiesen.

Die Unfruchtbarkeit der Moorerden scheint mir vielmehr von der organischen Säure, die wahrscheinlich eine eigenthümliche ist, herzurühren. Die Düngungsarten, die man gewöhnlich anwendet, um derartigen Boden fruchtbar zu machen, als Kalk und andrerseits Vitriolöl, können darauf beruhen, dass der Kalk die Säure sättigt, und bei der zweiten Methode in der Zerstörung der organischen Säure durch Vitriolöl ihren Grund finden. Keiner von beiden Umständen könnte dagegen auf weitere Oxydation des Eisens wirken, und die letztere Methode würde es sogar auflöslich machen. Noch mehr Wahrscheinlichkeit erhält diese Idee dadurch, dass ich in einem jeden fruchtbaren Boden ein Kalksalz einer organischen Säure gefunden habe, und dass keiner derselben im geringsten saure Eigenschaften besass. Auf diese Weise lässt sich die schädliche Wirkung des Moorwassers erklären, während man sich bei der Annahme, dass sie vom Eisenoxydul herrühre, schwer vorstellen kann, dass sie in der kurzen Zeit, welche nur erforderlich sein würde, um das in kohlensaurem Wasser gelöste Eisenoxydul höher zu oxydiren, vor sich gehen könne, da, wie ich gefunden habe, die *aufgelösten* organischen Materien gar keinen Einfluss auf die Oxydation des Eisens äussern und sie nicht hemmen. Der Nutzen des Eisenoxyds soll nach Einigen in der Ammoniak bindenden Eigenschaft des Eisenoxyds liegen. Allein ich muss gestehen, dass ich daran sehr zweifle, da alle daran reichen Bodenarten zu den geringeren gehören, und da dem Eisenoxydul diese Eigenschaft auch auf gleiche Weise zukommt.

Die obigen Beobachtungen leiteten mich auf den Gedanken, dass die schützenden Eigenschaften des Humus ähnlich denjenigen seien, welche der Zucker bei manchen pharmaceutischen Präparaten

ausübt. Ich liess deshalb einen Luftstrom über ein Präparat der Art streichen und erhielt eine geringe Kohlensäureproduction, die mich aber in Zweifel liess, ob sie von der Einwirkung des Sauerstoffes auf den Zucker herrühre.

Während ich diese Mittheilung schrieb, ist mir noch aufgefallen, dass in manchen Werken angegeben ist, dass einige Thonarten gebrannt oder so lange Zeit der Luft ausgesetzt werden müssten, bis das Eisen darin in Oxyd verwandelt ist, bevor sie mit gutem Boden zu mengen seien. Dieser Umstand ist ebenfalls als Beweis dafür angesehen, dass das Eisenoxydul schädlich sei.

Nach meiner Meinung ist es das Eisen aber nicht, in sofern es als Oxydul, sondern in sofern es als Schwefeleisen in dergleichen Thon existirt, wovon man weiss, dass es der Vegetation nachtheilig ist, und ich glaube daher, dass das Aussetzen an die Luft durch Oxydation des Schwefeleisens zu Eisenoxyd wirkt. Dass eine Zersetzung der Art stattfindet, zeigte ein Beispiel auf der Croydon-Bahn, wo sie in so ausgedehntem Maasse neben Bildung von schwefelsaurem Kalk stattfand, dass das Werk dadurch zum Theil zerstört wurde.

Ich habe durch die Analyse gefunden, dass tief liegender Thon stets Schwefeleisen enthält, und im Schieferthon der Steinkohlenformation findet es sich so reichlich, dass es zur Alaunfabrication benutzt wird.

VI.
Ueber die vorzüglichsten Oxydationsmittel.

Von

Boudault.

(*Journal de Pharm. et de Chimie. III. Série. Juin* 1845.)

Auszug.

Unter diesem Titel hat Boudault in der *Ecole de Pharmacie* eine Bearbeitung des genannten Gegenstandes als These vertheidigt, welche, neben der Betrachtung der vorzüglichsten dahin ge-

hörigen Erscheinungen, eigene Beobachtungen und Versuche enthält. Diese betreffen vorzugsweise das Cyan als Oxydationsmittel. Was hierüber in jener Abhandlung mitgetheilt ist, ist in Folgendem enthalten.

Die zahlreichen Arbeiten, welche seit der Zeit, als Gay-Lussac diesen Körper entdeckte, über denselben angestellt sind, haben übereinstimmend gezeigt, dass das Cyan sich wie das Chlor, Jod u. s. w. verhalte. Wir wissen ferner, dass, so wie sich bei Einwirkung von Chlor und Jod auf Alkalien einerseits Chlor- und Jodmetalle, andrerseits chlorsaure und jodsaure Salze bilden, sich auch bei Einwirkung von Cyan auf Alkalien Cyanmetalle und cyansaure Salze bilden.

Es handelte sich nun zunächst darum, ob das Cyan sich auch weiter wie das Chlor verhalte, ob Wasser bei Gegenwart von gewissen Oxyden zersetzt werde, wenn man das Cyan direct einwirken liesse, u. s. w.

Die Unbeständigkeit des Cyans unter Einfluss des Wassers schien ein Hinderniss zu sein, und wiederholte Versuche zeigten bald, dass freies Cyan keine bestimmten Resultate geben könne. Es musste ein Körper gesucht werden, der das Cyan lose gebunden enthielt, um auf oxydirte Körper in der Art wirken zu können, dass es daraus den Sauerstoff zu verdrängen im Stande sei.

Ein Körper der Art schien das rothe Eisencyankalium zu sein. Dieses Salz, welches L. Gmelin erhielt, indem er Chlor in die Lösung des Cyanürs leitete, entsteht daraus auf eine einfache Weise, wenn man sie als eine blosse Oxydation betrachtet, und kann dann, wenn man die Theorie der Doppelcyanüre zulässt, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\,(Cy\,Fe + Cy_2\,K_2) + Cl = Cl\,K + Cy_3\,Fe_3 + Cy_3\,K_3.$$

Die in der hier angestellten Betrachtung wichtigen Eigenschaften dieses Salzes bestehen in der leichten Zersetzbarkeit desselben. Es zersetzt sich bei Einwirkung der Wärme und Abschluss der Luft in Kaliumeisencyanür, Cyankalium, Kohlenstoffeisen, Stickstoff und giebt dabei freies Cyan. Bei Luftzutritt dagegen erhält man, statt Kohlenstoffeisen und Stickstoff, Eisenoxyd und mehr Cyan. Es schien hiernach, dass dieses Salz, welches

bei erhöhter Temperatur Cyan abgiebt, auch in gewissen Reactionen einen Theil desselben verlieren könne.

Zuerst wurde die Wirkung von Kali auf das Gmelin'sche Salz untersucht, um zu versuchen, ob man auf diese Weise das bei seiner Bildung ausgetretene Kali wieder einschieben könne. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte dieses nicht, selbst nach Verlauf eines Monates. Beim Kochen der Flüssigkeit trat erst dann Reaction ein, als sich dieselbe sehr concentrirt hatte; es schlug sich Eisenoxyd nieder, und gleichzeitig konnte Kaliumeisencyanür und Cyankalium nachgewiesen werden, niemals konnte dabei Sauerstoff aufgefangen werden.

So wie nun diese Zersetzung des Cyanids in Cyanür die Gewissheit gab, dass das Cyan darin wie freies Cyan auftreten könne, wurde es wahrscheinlich, dass dieses bei Gegenwart solcher Körper, die leicht Sauerstoff aufnehmen, dem Chlor ähnlich wirken werde, wenn man dasselbe auf Oxyde, beispielsweise bei Gegenwart von Kali, einwirken liesse. Es wurde deshalb die Lösung des rothen Kaliumeisencyanids mit Bleioxyd erhitzt. Es bildete sich in der That sehr schnell das braune Bleioxyd, und die Lösung enthielt nur noch Kaliumeisencyanür. Diese Reaction bestätigte nun die Muthmaassung, dass das Cyan im rothen Salze wie frei und als ein energisch oxydirender Körper wirken könne. Dieses Verhalten wurde nun auf folgende Weise weiter geprüft.

Höhere Oxydation von Metalloxyden.

Im Allgemeinen haben die Metalloxyde das Vermögen, sich höher zu oxydiren. Eine gewisse Anzahl derselben thut dieses bei Einwirkung des Cyans sehr leicht, sei es schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze, je nachdem es die Natur des Oxyds mit sich bringt.

Manganoxydul. Wenn man bei Abschluss der Luft dargestelltes Manganoxydul oder ein Manganoxydulsalz mit Kaliumeisencyanid und Kali in der Kälte zusammenbringt, so erhält man augenblicklich Manganoxyd und Blutlaugensalz. Mit grossen Quantitäten Kali wurde das Manganoxyd krystallisirt erhalten.

Wenn man statt des Ueberschusses an Kaliumeisencyanid umgekehrt das Manganoxydul im Ueberschuss nimmt, bei stets grosser

Menge von Kali, so kann man einen rothbraunen Niederschlag erhalten, welcher wahrscheinlich Manganoxydoxydul ist.

Kobalt- und Nickeloxyd. Nickeloxyd (Ni O) scheint in der obigen Flüssigkeit sich nicht höher zu oxydiren, und wenn man kocht, so erhält man Erscheinungen, die nicht mehr unter die der Oxydation gehören. Eben so verhält sich Kobaltoxyd, nur tritt dabei einmal ein Moment ein, wo eine Oxydation zu beginnen scheint, die aber erst durch das Kaliumeisencyanür, welches sich dabei gebildet hat, verhindert wird.

Bleioxyd. Die höhere Oxydation des Bleioxyds bei Einwirkung dieses Oxydationsmittels ist die entschiedenste, die hierdurch erreicht wurde. Bleioxyd in Kali gelöst, oder ein Bleisalz auf obige Weise behandelt, geben beim Kochen sogleich das braune Superoxyd und dieses ist fast stets krystallinisch.

Bei gelindem Erwärmen und Anwendung eines Ueberschusses an Bleisalz wurde bisweilen Mennige erhalten.

Kupferoxyd. Kupfercyaneisen oxydirt sich mit obiger Flüssigkeit, man erhält einen schwarzen Niederschlag und Blutlaugensalz.

Zinnoxyd. Zinnoxydulsalze reduciren das Kaliumeisencyanid ebenfalls, aber die Natur des dabei entstehenden Zinnoxyds konnte nicht genau erkannt werden. Dieses Oxyd ist vielleicht das zinnsaure Zinnoxydul, welches Frémy entdeckte:

$$Sn\,O,\ Sn_3\,O_6.$$

Chromoxyd. Die Wirkung der obigen Flüssigkeit als Oxydationsmittel ist in manchen Fällen noch energischer als bei den vorigen. So verwandelt sich in Kali gelöstes Chromoxyd in chromsaures Kali und es wird alles Kaliumeisencyanid dabei in Blutlaugensalz verwandelt, wenn man genug Chromoxyd anwendet. Dieses ist gewiss eine kräftige Oxydation, da man die Chromsäure bisher nicht auf nassem Wege dargestellt hat.

Gold- und Silberoxyd. Diese gehören zu denjenigen Oxyden, welche sich auf diesem Wege nicht höher oxydiren lassen; man erhält in der Siedehitze Blutlaugensalz, Eisenoxyd und Cyanverbindungen dieser Metalle. Es sind dieses nicht mehr Oxydations-, sondern Zersetzungserscheinungen.

Schwefel. Oxydirt sich zu Schwefelsäure.

Säuren und Salze. Manche Säuren werden durch dieses Verfahren sowohl im gebundenen als im freien Zustande höher oxydirt. Die phosphorige Säure und die unterphosphorigsauren Salze verwandeln sich in Phosphorsäure und phosphorsaure Salze. Schweflige Säure giebt Schwefelsäure und ihre Salze, schwefelsaure Salze. Oxalsäure und oxalsaure Salze geben fast augenblicklich Kohlensäure.

Nachdem diese Erscheinungen mitgetheilt sind, folgt eine Darstellung der dabei stattfindenden Reactionen. Das Kaliumeisencyanid, als ein Doppelsalz betrachtet, stellt Eisencyanid und Cyankalium dar, und das Eisencyanid, indem es als solches nicht frei existirt, stellt einen sehr leicht zersetzbaren Körper dar, in welchem man das Cyan als frei wirkend ansehen kann:

$$Cy_3 Fe_2 + Cy_3 K_3 = Cy_2 Fe_2 + Cy_3 K_3 + Cy.$$

Fügt man dazu Bleioxyd und Kali, so hat man:

$$Cy_2 Fe_2 Cy \; K_3 + Cy + KO + Pb O =$$
$$Cy_2 Fe_2 Cy_3 K_3 + Cy K + Pb O_2 =$$
$$2 (Cy Fe + Cy_2 K_2) + Pb O_2$$

oder Bleisuperoxyd und Blutlaugensalz.

Es ist somit dargethan, dass das Cyan auch die oxydirende Wirkung des Chlors, des Jods u. s. w. theilt, nachdem zuerst gezeigt wurde, dass man das Gmelin'sche Salz in Bezug auf diese Reaction als Kaliumeisencyanür — Kalium und in Folge dessen als durch ein freies Aeq. Cyan wirksam betrachten könne.

VII.

Notiz über die Schmelzbarkeit einiger Salzgemische.

Von

Levol.

(*Revue scientifique*, *No.* 59. 1844.)

Unter dem Namen der Glasgalle, *Sel de verre*, bringen die Glasfabricanten eine Substanz in den Handel, welche ein veränderliches Gemenge verschiedener alkalischer oder erdiger Salze ist und noch geringe Quantitäten verglaster Körper mechanisch einschliesst. Diese Substanz wird bei der matten Vergoldung von Vergoldern und Bijouteriearbeitern häufig angewandt.

Es ist gewiss unzweckmässig, sich dieser Substanz zu bedienen, welche durch ihre Veränderlichkeit Uebelstände herbeiführen muss. Aber wenn es auch keinem Zweifel unterworfen ist, dass man sie durch reine Salze ersetzen sollte, so hat die Gewohnheit zu viel Gewalt bei dem Techniker, als dass er sich davon leicht überzeugen liesse.

Ein Fabricant der Art brachte mir von zwei Substanzen Proben zur Untersuchung, die er für verfälscht hielt, weil sie ihm nicht die erwarteten Dienste thaten.

Eine dritte Probe erhielt ich ausserdem als Probe eines richtig beschaffenen Stoffes.

Die Analysen gaben:

I.	Chlornatrium	69,8
	schwefelsaures Natron	28,8
	Glas	1,4
		100,0.
II.	Chlornatrium	77,6
	schwefelsaures Natron	22,0
	Glas	0,4
		100,0.
III.	Die normale Probe gab:	
	Schwefelsaures Natron	78
	schwefelsauren Kalk	18,5
	Chlornatrium	2
	Glas	1,5.

Diese letztere war unvergleichlich schwerer schmelzbar als die vorhergehenden, die es nach der Aussage des Fabricanten zu sehr waren. Indem ich sie künstlich darstellen wollte und den Chlornatriumgehalt für unwesentlich hielt, wurde die Masse bei einer Temperatur, die viel höher war als diejenige, bei welcher das Salzgemenge, welches ich nachahmen wollte, schmolz, noch nicht weich, sie wurde aber eben so leicht flüssig, als ich 2 Procente Chlornatrium hinzufügte.

Dieser Umstand schien mir eine Untersuchung zu verdienen, um auszumitteln, welches Gemenge von Salzen nach Verhältniss der Atome von schwefelsaurem Kalk, Chlornatrium und schwefelsaurem Natron am leichtesten schmelzbar wäre. Ich schmolz die drei folgenden Verhältnisse zusammen:

1) $Ca\,O, S\,O_3 + Na\,Cl$,
2) $2\,(Ca\,O\,S\,O_3) + Na\,Cl$,
3) $Ca\,O\,S\,O_3 + 2\,Na\,Cl$.

Diese drei Gemenge sind bei der ersten Schmelzung sehr leicht flüssig, schienen mir aber nach dem Erkalten und Umschmelzen schwerer flüssig zu sein, ohnehin waren sie in dem Maasse leichter schmelzbar, als der Gehalt an Chlornatrium zunahm.

Bei Anwendung von schwefelsaurem Natron statt des Kalkes waren die drei entsprechenden Gemenge leicht zusammenzuschmelzen. Aber das am leichtesten schmelzbare Gemenge war $2\,(K\,O, S\,O_3) + Na\,Cl$, welches in runden Zahlen folgendes procentische Verhältniss ist:

Schwefelsaures Natron	71
Chlornatrium	29
	100.

Dieses Gemisch schmilzt noch unter dunkler Rothglühhitze, und mithin bei einer viel niedrigeren Temperatur als die, bei welchen die einzelnen Bestandtheile für sich schmelzen, was wie bei den Legirungen auf eine bestimmte Verbindung deutet. Die grosse Leichtflüssigkeit dieses Gemisches scheint mir dasselbe für gewisse Decken mancher Substanzen, um die Luft abzuhalten, brauchbar zu machen, z. B. für solche Schwefelverbindungen, welche durch *jene Substanzen nicht* verändert werden, wenn man *sie ohne Oxydation einer höheren* Temperatur aussetzen will.

Diese Mittheilungen erinnern an diejenigen, welche Berthier schon vor langer Zeit in Betreff der Schmelzbarkeit von Salzgemengen kennen gelehrt hat; eben so ist bekannt, dass ein Gemenge von Kali und Natron leichter schmilzt als jeder einzelne der Körper. Ich habe hiernach das schwefelsaure Natron durch schwefelsaures Kali ersetzt und in der That ein noch leichter schmelzbares Gemisch erhalten, allein es hatte den Uebelstand, sich beim Erkalten zu sehr zusammen zu ziehen, so dass es die Substanz, die es vor Luftzutritt schützen sollte, bei einer noch zu hohen Temperatur entblössen könnte.

Es ist noch zu bemerken, dass von drei Gemischen mit Kalisalz statt des Natronsalzes, die wie die vorigen nach Atomen genommen waren, das Verhältniss $KO, SO_3 + NaCl$ das am leichtesten schmelzbare Gemisch gab.

VIII.
Ueber Löslichkeitsverhältnisse des Chromchlorids und des Eisenoxyds.

Von

Ch. Barreswill.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Juin* 1845.)

Wenn man schwefelsaures Eisenoxyd schwach glüht, so wird es, wie dieses allgemein bekannt ist, weniger in Wasser löslich. Es ist mir aber nicht bekannt, dass die merkwürdige Eigenschaft desselben, sich augenblicklich in schwefelsaurer Eisenoxydullösung aufzulösen, irgendwo beschrieben sei.

Schon seit einem Jahre hatte ich diese Erscheinung wiederholt bei der Darstellung des blauen schwefelsauren Eisensalzes beobachtet. Ich berücksichtigte sie aber nicht weiter, weil ich sie durch Bildung eines Doppelsalzes hinlänglich erklärt hielt, bis ich durch die Abhandlung Péligot's aufmerksam wurde, worin er die merkwürdige Löslichkeit des violetten Chromchlorids, durch *eine fast unwägbare* Menge des Chlorürs bedingt, bekannt machte. *Ich nahm mir vor* auszumitteln, ob die Auflöslichkeit des schwe-

felsauren Eisenoxyds in der Lösung des Oxydulsalzes eine Erscheinung derselben Art sei.

Ich liess zuerst die Reaction auf eine präcise Weise vor sich gehen und stellte mit Sicherheit fest, dass 3 Volumina einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so zu sagen, augenblicklich die aus 4 Volumen derselben Flüssigkeit dargestellte Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd auflösen.

Dieses ist die zur Darstellung des blauen Salzes erforderliche Proportion. Hierauf verminderte ich die Quantität des Oxydulsalzes und kam damit zuletzt auf ein solches Minimum, dass dieses in keinem äquivalenten Verhältnisse mehr stand.

Ich überzeugte mich, dass diese Erscheinung ganz derjenigen, welche Péligot beobachtete, analog sei. Ich suchte deshalb eine allgemeine Erklärung derselben, denn die Theorie von Loewel konnte hierauf nicht angewandt werden.

Eine genaue Prüfung bekannter Thatsachen führte mich auf eine Erklärung dieser Erscheinungen, die ich hier mittheilen will, indem ich dabei stets die Thatsachen, welche mich auf diese Theorie führten, vorausschicken werde.

Wenn man ganz in der Kälte Chromalaun auflöst, so erhält man eine violette Lösung, die beim Erhitzen grün wird und keinen Alaun mehr giebt. Man nimmt hierbei gewöhnlich zwei isomere Zustände des Oxyds an, die sich in den Reihen der übrigen durch Wechselzersetzung erhaltenen Salze wiederfinden, in welchen zugleich die violetten weniger beständig sind als die grünen.

Das Eisenoxyd und seine Salze zeigen, so wie die Erfahrung lehrt, ähnliche isomere Verhältnisse, nur mit dem Unterschiede, dass die eine Reihe leichter in die andere überführbar ist. So kann z. B. der Ammoniakeisenalaun, welcher sich in Wasser gelöst beim Erhitzen zersetzt, aus den getrennten Bestandtheilen wieder hergestellt werden.

Es schien mir nun einfach, anzunehmen, dass bei diesen Thatsachen das violette Chromchlorid bei der Berührung mit dem Chlorüre sich mit diesem zu einem Doppelsalz der violetten Modification verbände, dass dieses Doppelsalz dann sehr unbeständig sei und sich in Wasser gelöst zersetze, indem das Oxyd in die grüne Modification übergeht, welche jene Doppelsalze nicht bilden kann. Das freigewordene Chlorür wirke dann so weiter.

Eben so glaubte ich, dass, wenn geglühtes schwefelsaures Eisenoxyd in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gelöst wird, sich zunächst ein Doppelsalz, $Fe_2O_3(SO_3)_3 + FeO\ SO_3$ z. B., bilde, dass dieses, indem sich das Eisenoxyd in seine zweite Modification, welchem die Eigenschaft Doppelsalze zu bilden abgeht, umsetzt, sich spalte und das freigewordene Oxydul so fort neue Quantitäten des Oxydsalzes in Anspruch nähme.

Man kann dieser Theorie ohne Zweifel einwenden, dass es mindestens sonderbar erscheinen müsse, dass eine Verbindung sich zusammensetze und augenblicklich wiederum trenne. Es ist aber nicht schwer eine Menge Beispiele zu finden, wo es sich beweisen lässt, dass den uns bekannten Endverhältnissen verschiedene andere vorausgegangen sein müssen, die uns nur bei aufmerksamerem Studium bemerklich werden, die wir aber nicht läugnen können.

Ich werde nur ein Beispiel der Art von den deutlichsten anführen. Wenn man in eine saure Lösung von Wasserstoffhyperoxyd schnell eine Lösung von Chromsäure giesst, so erhält man eine reichliche Sauerstoffentwickelung und die Flüssigkeit wird grün. Man kann diese Erscheinung nicht durch Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds und der Chromsäure erklären. Hier findet keine Temperaturerhöhung statt, noch Einfluss eines rauhen Körpers, noch kann man die katalytische Kraft hier gelten lassen. Verfährt man dabei aber aufmerksam und moderirt man die Einwirkung überhaupt, so sieht man beim Zusammentreffen des Wasserstoffhyperoxyds und der Chromsäure einen schnell vergänglichen blauen Körper entstehen, die Ueberchromsäure, welche sich in dem Maasse, als sie sich erzeugt, wieder in Sauerstoff und Chromchlorid zersetzt. Die Erklärung dieser Sauerstoffentwickelung ist mithin einfach. Gewiss sind viele Fälle der Katalyse ähnlicher Art als dieser Fall. Ich werde darauf später zurückkommen.

IX.

Ueber ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Natron.

Von

Marguerítte.

(Auszug.)

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Mai* 1845.)

Das Salz, welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht, war von Herrn d'Heur an Pelouze geschickt. Es hatte sich bei der Darstellung des Blutlaugensalzes auf die gewöhnliche Weise durch Anwendung von käuflicher Potasche nach wiederholtem Concentriren und Krystallisiren desselben gebildet.

Nach seinen Haupteigenschaften hätte man es anfangs für ein doppelt-kohlensaures Kali halten sollen. Reagentien zeigten Kali an, es brauste mit Säuren auf und die Krystalle waren bestimmt und nicht zerfliesslich.

Aber das Salz zerging beim schwachen Erhitzen in seinem Krystallwasser, was das zweifach-kohlensaure Kali nicht thut. Dieser Umstand veranlasste mich, dieses Salz zu untersuchen.

Die Lösung dieses Salzes gab mit Kalk- und Talkerdesalzen einen reichlichen Niederschlag, aber es entwickelte sich dabei keine Kohlensäure, es war mithin kein zweifach-kohlensaures Kali, und wenn schon Platinchlorid und Weinsäure Kali anzeigten, so konnte es dennoch nicht das neutrale Salz sein, da es nicht zerfliesslich war.

Einige oberflächliche Verwitterungen liessen Natron vermuthen. Die Löthrohrflamme gab dieses bald durch ihre gelbe Färbung zu erkennen. Indessen hätte dieses eine blosse Verunreinigung, bei der Schärfe dieser Reaction, bewirken können. Es wurde deshalb antimonsaures Kali als Reagens angewandt, welches einen reichlichen Niederschlag gab; Schwefelsäure gab eine reichliche Menge von schwefelsaurem Natron, als das damit neutralisirte Salz zum Krystallisiren gebracht wurde. Der Natrongehalt war also wesentlich.

Das Salz enthielt von Säuren nur Kohlensäure. Um das Verhältniss von Kali und Natron auszumitteln, wurde die Methode von

Gay-Lussac der Temperaturerniedrigung angewandt, und die Alkalimetrie.

50 Grm. des in Chlorverbindungen verwandelten und getrockneten Salzes brachten beim Auflösen in 200 Grm. Wasser eine Temperaturerniedrigung hervor von:

1) 5,75°, entsprechend 40,5 K Cl und 59,5 Na Cl,
2) 5,60° — — 38,9 — — 61,1 — —

Ein Gemenge von 2 Aeq. Chlornatrium und 1 Chlorkalium würde unter denselben Umständen 38,8 auf 100 Chlorkalium gegeben haben. Die Alkalimetrie bestätigte diese Zusammensetzung. Denn 4,807 Grm. dieses Salzes erforderten stets zur Neutralisation 80 bis 81½ Cub.-C. der normalen schwefelsauren Flüssigkeit, und das Mittel aus mehreren Versuchen war 80,5.

4,807 des getrockneten Salzes enthalten unter Voraussetzung der Zusammensetzung $2 NaO, CO_2 + KO, CO_2$:

1,8945	kohlens. Kali,	neutralisirt durch	1,343	Schwefelsäure und
2,9125	— Natron	— —	2,686	—
4,8070			4,029.	

Das Mittel aus den gefundenen Zahlen aber, 80,5, entspricht 4,025 angewandter Schwefelsäure, welches Resultat mithin mit der Rechnung zusammenfällt. Das wasserfreie Salz ist demnach $2 NaO, CO_2 + KO, CO_2$; der Wassergehalt, durch Glühen bestimmt, betrug 48 Procent = 18 Aeq. Die Formel des Salzes ist darnach:

$$2 NaO, CO_2 + KO, CO_2 + 18 H_2O.$$

Als nun dieses Salz aufgelöst und umkrystallisirt wurde, enthielten die zuerst angeschossenen Krystalle allerdings Kali, aber die Bestimmungen nach den oben angewandten Methoden gaben übereinstimmend einen grösseren Gehalt an Natron.

Dieselben Krystalle, zum zweiten Male aufgelöst und umkrystallisirt, gaben nur 62 Procent Krystallwasser und enthielten nur unwesentliche Spuren von Kali.

Ich musste hieraus schliessen, dass dieses Salz durch Auflösen in Wasser in kohlensaures Natron, welches krystallisirte, und kohlensaures Kali, welches, indem es in der Lösung blieb, einen Theil des Salzes unzersetzt erhielt, sich trenne. Ich löste deshalb das *Salz in einer Lösung* von kohlensaurem Kali. Es krystallisirte

hieraus unverändert, und wenn schon der Ueberschuss an kohlensaurem Kali sehr beträchtlich war, so behielt es stets die Zusammensetzung $2 NaO, CO_2, + KO, CO_2$. Es ist indessen nicht gerade unerlässlich, diese Lösung von kohlensaurem Kali anzuwenden; wenn die eigene Lösung des Salzes nur sehr concentrirt und sirupartig ist, so kann man es ohne Veränderung umkrystallisiren, nur ist man im ersteren Falle versichert, dass kein freies kohlensaures Natron vorhanden ist.

Man kann nun dieses Salz ohne weiteres direct durch Auflösen von kohlensaurem Natron in einer Lösung von kohlensaurem Kali darstellen. Die Umstände, unter welchen sich dieses Salz bildet, sind sehr zahlreich, es wird sich häufig in der käuflichen Potasche finden, wenn diese mit Natron verfälscht ist. Eben so müssen die Salze von Kali und Natron in den Pflanzenaschen beim Auslaugen dieses Salz häufig geben.

Dieses Salz ist sehr leicht in kaltem und heissem Wasser löslich und krystallisirt in wohlgebildeten Krystallen. Sie schmelzen bei 40° in ihrem Krystallwasser, im leeren Raume verwittern sie schnell, an freier Luft sind sie fast beständig.

X.

Notiz über die krystallisirten Hydrate des Baryts und des Strontians.

Von

Filhol.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. III. Série. Avril* 1845.)

Baryt und Strontian bilden mit Wasser bestimmte Verbindungen. Die erste, mit einem Atom Wasser auf ein Atom Base, ist allen Chemikern bekannt; aber anders verhält es sich mit derjenigen, welche man erhält, wenn man eine siedend gesättigte Lösung von Baryt oder Strontian erkalten lässt.

Das krystallisirbare Hydrat des Baryts enthält nach Thénard und Berzelius neun Atome Krystallwasser. Nach Letzterem sollen die Krystalle des Barythydrats so viel Wasser enthalten,

dass ihr Gewicht mehr als das Doppelte des angewandten Baryts beträgt. Indem ich Bedürfniss hatte, die Zusammensetzung dieser Verbindung genau zu kennen, stellte ich eine hinreichend grosse Quantität derselben dar und analysirte sie mit der grössten Sorgfalt. Die Resultate sind in Folgendem enthalten.

100 Theile Barythydrat, zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gaben der Reihe nach:

	Schwefelsauren Baryt.	Baryt.
1)	78,32	51,45
2)	78,40	51,48
3)	78,27	51,40
4)	78,35	51,45
5)	78,28	51,40
6)	78,34	51,45
Im Mittel	78,32	51,43.

Die Krystalle waren demnach:

Wasser	48,57
Baryt	51,43
	100,00.

Nimmt man 8 Atome Wasser auf 1 At. Baryt, so erhält man:

Wasser	48,64
Baryt	51,36.

Dieses Hydrat ist also Ba O + 8 H_2O.

Diese Krystalle schmelzen bei wenig erhöhter Temperatur, schon bei 100° zergehen sie, verlieren weiter erhitzt ihr Wasser. Ihr specifisches Gewicht bei 16° ist 2,188; Berzelius giebt dafür 4 an, was wohl ein Irrthum ist, da dieses das specifische Gewicht des Hydrats mit 2 At. Wasser ist.

Das Hydrat des Strontians ist nach den meisten Chemikern Sr + 12 H_2O, oder in Procenten:

Wasser	67,62
Strontian	32,38
	100,00.

Ich habe mehrere Analysen angestellt, die von diesen Zahlen abweichende Resultate gaben. 100 Theile des Strontianhydrats *gaben im Mittel* 69,75 schwefelsauren Strontian, entsprechend:

Strontian	39,17
Wasser	60,83
	100,00.

Nimmt man die Formel $SrO + 9H_2O$, so müssten diese Krystalle enthalten:

Strontian	39,01
Wasser	60,99
	100,00.

Das Strontianhydrat enthält demnach 9 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Strontian. Sein specifisches Gewicht ist bei 16° = 1,911.

Man könnte sich darüber wundern, dass Baryt und Strontian, bei so vieler Analogie im Uebrigen, verschiedene Hydrate haben; allein es findet sich dieselbe Erscheinung auch bei anderen Hydraten dieser Körper. So enthält Chlorbaryum 4 At. Krystallwasser, während Chlorstrontium 12 enthält. Salpetersaurer Baryt ist wasserfrei, salpetersaurer Strontian enthält Krystallwasser. Im Allgemeinen enthalten die Hydrate des Strontians mehr Wasser als die des Baryts.

XI.

Einiges über im Handel vorkommendes grünes Glas.

Von

Rob. Warington.

(*Philosoph. Mag. Journ. No.* 176. *Vol. XXVI.*)

Vor nicht langer Zeit erhielt ich einige grüne Weinflaschen zur Untersuchung, deren innere Fläche mit einem dünnen matten und etwas undurchsichtigen Ueberzug bedeckt war. Es stand in Frage, auf welche Weise dieser zu beseitigen und dem Glase seine Durchsichtigkeit wiederzugeben sei. Die erste Vermuthung war, dass die Flaschen durch eine mechanisch anhängende Materie oberflächlich verunreinigt wären, dass sie vielleicht mit einem fettigen, schmuzigen oder seifigen Wasser gespült seien. Es zeigte sich *indessen sogleich*, dass dieses nicht der Fall war und

dass die Oberfläche des Glases durch einen corrodirenden Körper angegriffen war. Es wurden nun Stücken des Glases mit einer verdünnten Lösung von Weinsäure behandelt, da diese Säure sich ebenfalls im Weine befindet, und nach vier und zwanzig Stunden waren die Stücken mit Krystallen von weinsaurem Kalk bedeckt. Eben so verfuhr ich mit verdünnter Salzsäure, wodurch eine Lösung von Chlorcalcium und eine gelatinöse Masse von Kieselerde erhalten wurde. Es ging mir hieraus hervor, dass bei der Fabrication dieses Glases zu viel Kalk angewandt war und dass dieses Glas dadurch zur Anwendung jeder Art untauglich geworden war. Ich analysirte nun dieses Glas nach den für solche Zusammensetzungen üblichen Methoden, weshalb ich mich mit deren Details nicht weiter aufhalten und nur kurz mittheilen will, dass die Alkalien Natron und Kali mit Hülfe des Flusssäureprocesses erhalten, als schwefelsaure Salze gewogen und das Kali mit Chlorplatinnatrium bestimmt wurden. In 100 Theilen bestand dieses Glas aus:

Kieselerde	49,00
Kalk	24,75
Natron	7,25
Kali	2,00
Eisenoxyd	10,10
Thonerde	4,10
Talkerde	2,00
Kupferoxyd und Mangan	Spuren
	99,20.

Bei einigen Nachfragen über diese Flaschen erfuhr ich, dass sie dem Abnehmer als eine wohlfeilere und bessere Sorte empfohlen waren, indem Portweine ihre Krusten besser und fester darin absetzen sollten. Es hatte Jemand, der eine grosse Quantität Weisswein auf solche Flaschen gezogen hatte, einen grossen Verlust dadurch erlitten, indem der Wein dadurch seine Farbe verloren hatte. Da es nun von Interesse war, zu wissen, worin sich dieses Glas von unserem gewöhnlichen Bouteillenglas unterscheide, so unternahm ich auch darüber eine Analyse.

Sie gab:

Kieselerde	59,00
Kalk	19,90
Natron	10,00
Kali	1,70
Eisenoxyd	7,00
Thonerde	1,20
Talkerde	0,50
Mangan	Spuren
	99,30.

Vergleicht man diese Analyse mit der vorigen, so findet man, dass die Summe der Basen viel weniger beträgt, und berechnet man jene der ersten Analyse auf Silicate, so findet man einen Mangel an 20 Procent Kieselerde.

Zu der Zeit, als ich diese Analysen beendigte, las Faraday gerade in der *Royal Institution* über die Fabrication der Glasspiegel und stellte dabei eine französische grüne Flasche aus, welche gelegentlich bei Herrn Pepys jun. die Einwirkung einer mit 10 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure erlitten hatte. Diese hatte darin nach kurzer Zeit der Einwirkung eine sehr ungewöhnliche und schöne Krystallisation von schwefelsaurem Kalk hervorgebracht, die in bestimmten, kleinen und rundlichen Massen der Glasoberfläche fest anhing. In Folge dessen füllte ich diese Flaschen mit einer ähnlichen Flüssigkeit und stellte sie lose verschlossen an einen sicheren Ort. Nach Verlauf von etwa drei Wochen fand ich den Boden meines Laboratoriums mit einer Nässe bedeckt, die von dem Orte, wo jene Flaschen aufbewahrt waren, herfloss, und als ich sie besah, waren sie nach allen Richtungen hin geborsten und die Spalten waren mit Kieselgallert bedeckt. Als ich eine davon zerbrach, fand ich die innere Fläche mit einer $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Schicht von Gipskrystallen und Kieselerde bedeckt. Diese Krystallisation hatte die Flaschen gesprengt, und stellenweise waren die Flaschen durch und durch davon vernichtet.

XII.
Ueber die Zusammensetzung des dunkeln Zundererzes.

Von
Hausmann.

(Nachrichten von der G. A. Universität. Heft 1.)

Obgleich das Zundererz des Harzes schon längst die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf sich gezogen hat, so ist doch die eigentliche Natur desselben bis jetzt zweifelhaft geblieben. Die lichte, kirschrothe Abänderung desselben, welche vormals besonders auf den Gruben Dorothea und Carolina bei Clausthal vorkam und neuerlich auch auf der Grube Bergwerks Wohlfahrt sich gefunden hat, ist in früherer Zeit von Link, später auch von Duménil chemisch zerlegt worden. Die Resultate dieser Analysen weichen indessen sehr von einander ab, wiewohl nach beiden ein Gehalt von Blei, Antimon und Schwefel in dem Zundererze vorhanden ist, womit auch das Verhalten vor dem Löthrohr übereinstimmt. Die dunkle, röthlich-schwarze Varietät, welche zuweilen auf den Gruben Gnade Gottes, Samson und Catharina Neufang zu St. Andreasberg vorgekommen ist und die sich durch einen nicht unbedeutenden Silbergehalt auszeichnet, ist noch gar nicht analysirt worden. Es war daher dem Verfasser dieser Bemerkungen sehr erwünscht, dass Herr Bornträger aus Clausthal, der sich hier mit ausgezeichnetem Eifer dem Studium der Chemie und Mineralogie gewidmet hat, zu einer chemischen Zerlegung des Zundererzes sich entschloss, die von ihm in dem hiesigen academischen Laboratorium unter der Leitung des Herrn Hofr. Wöhler ausgeführt wurde und wozu ihm der Verf. das Material darbot.

Das untersuchte dunkle Zundererz war vor vielen Jahren auf der Grube Catharina Neufang zu St. Andreasberg vorgekommen. Es stellt sich in biegsamen, einem höchst zarten Filze gleichenden Lappen dar, die, unter der Loupe betrachtet, eine verworren faserige Textur wahrnehmen lassen. Es ist schwach schimmernd, undurchsichtig, von pappelrosenschwarzer, in das Dunkelbleigraue *neigender* Farbe; zerreiblich, schwimmend.

In 100 Theilen dieses Erzes hat Herr Bornträger gefunden:

Silber	2,56
Blei	43,06
Eisen	4,52
Antimon	16,88
Arsenik	12,60
Schwefel	19,57
	99,19.

Da der Antimongehalt des Zundererzes und einige seiner äusseren Merkmale die Meinung veranlasst haben, dass es der Antimonblende oder dem Rothspiessglanzerze zunächst verwandt sein möchte, so wurde bei der Untersuchung eine besondere Aufmerksamkeit auf einen muthmaasslichen Gehalt an Antimonoxyd gerichtet, wovon aber keine Spur nachgewiesen werden konnte. Auch im Uebrigen spricht das aufgefundene Verhältniss der Bestandtheile ganz gegen eine Vereinigung des dunklen Zundererzes mit der Antimonblende. Zugleich gewinnt man aber bei genauerer Erwägung der obigen Zusammensetzung die Ueberzeugung, dass die Bestandtheile in dem gefundenen Verhältnisse nicht wohl in einem einfachen Mineral vereinigt sein können, daher man zu der Annahme geführt wird, dass das dunkle Zundererz ein inniges Gemenge verschiedener Erze sei. Wenn man nun neben der chemischen Zusammensetzung die äusseren Merkmale dieses Körpers und die Erfahrungen über die auf den Andreasberger Gängen zusammen vorkommenden Erze berücksichtigt, so wird man es nicht für unwahrscheinlich halten können, dass die Eigenthümlichkeit des Aggregatzustandes einem vorwaltenden Gehalte an *Federerz*, der Stich der Farbe in das Rothe einer Beimengung von *Rothgiltigerz* zuzuschreiben sei, und dass ausserdem ein arsenikhaltiges Erz, z. B. *Misspickel*, in dem Gemenge sich befinde. Wirklich giebt eine auf diese Hypothese gegründete Berechnung ein mit der Analyse sehr genau stimmendes Resultat, wobei freilich angenommen werden muss, dass in dem *Federerz* ein Theil des Antimons durch Arsenik vertreten wird, welches aber durch die Erfahrungen über die Zusammensetzung mehrerer Schwefelsalze gerechtfertigt erscheint. Man würde hiernach das

dunkle Zundererz von St. Andreasberg betrachten dürfen als ein Gemenge von:

82,04	Blei	43,06	
Federerz	Antimon	15,86	
$= \acute{Pb}_2 \left\{ \overset{\prime\prime\prime}{Sb}, \overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}} \right.$	Arsenik	6,39	als Vertreter von 10,97 Antimon
	Schwefel	16,73	
		82,04	

13,46	Eisen	4,52
Misspickel	Arsenik	6,26
$= Fe As_2 + Fe S_2$	Schwefel	2,68
		13,46

4,34	Silber	2,56
Rothgiltigerz	Antimon	1,02
$= \acute{Ag}_3 \overset{\prime\prime\prime}{Sb}$	Schwefel	0,76
		4,34.

Die Summe dieser Quantitäten von *Federerz*, *Misspickel* und *Rothgiltigerz* = 99,84 ist nur um 0,65 grösser als die Summe der durch die Analyse gefundenen Bestandtheile, und es kommen davon 0,60 auf den berechneten Schwefel, und 0,05 auf den durch die Rechnung gefundenen Arsenikgehalt.

Herr Bornträger hat auch von dem *lichten Zundererz* von Clausthal eine Analyse gemacht, die aber wegen der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials weniger befriedigend ausgefallen und nicht geeignet ist, schon jetzt ein bestimmtes Urtheil über die Zusammensetzung dieses Minerals, welche von der des dunklen Zundererzes in mehreren Stücken abzuweichen scheint, zu begründen.

XIII.

Ueber das Vorkommen von Buttersäure in der Gerberlohe.

Von

J. Chautard.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Juin* 1845.)

Bei Vergleichung des Geruches der Valeriansäure und Buttersäure mit dem üblen Geruche, welchen die Gerberlohe, wenn sie aus den Gruben geworfen ist, aushaucht, fiel mir ihre grosse Aehnlichkeit auf und führte mich auf den Gedanken, dass bei der Gährung der Lohe mit den thierischen Stoffen hier eine ähnliche Säure entstehen könnte. Ich stellte zu dem Ende die folgenden Versuche an.

Ein Kolben wurde zu $\frac{3}{4}$ mit frisch aus der Grube geworfener Lohe gefüllt, mit 8—10 Litern Wasser übergossen und davon 5 Litres abdestillirt. Die so erhaltene Flüssigkeit war schwach sauer, röthete aber das Reagenzpapier. Ich sättigte das Destillat mit Natron und liess es 2 Tage lang in Ruhe. Hierauf wurde es eingedampft und, als es sirupförmig geworden war, mit Schwefelsäure destillirt. Auf dem farblosen Destillate schwammen einige grosse Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit, die einem fetten Oele ähnlich waren, das Lakmuspapier stark rötheten und entschieden den Geruch der ranzigen Butter hatten. Aber auf diesem Wege erhielt ich zu wenig von der Substanz, um sie auf eine präcise Weise bestimmen zu können.

In den Gerbereien übergiesst man die Lohe, sobald sie aus den Gruben gebracht ist, mit einigen Eimern Wasser und sammelt das abgelaufene Wasser, um damit die Häute zu behandeln. Dieses Wasser muss, bei der Auflöslichkeit der Säure, dieselbe enthalten. Statt mich daher, wie im vorigen Versuche, der Lohe zu bedienen, wandte ich diese Flüssigkeit an; ich destillirte von 40 Litern gegen 35 ab und erhielt ein sehr sauer reagirendes Wasser. Dieses wurde mit Kalk gesättigt und in einem kupfernen Kessel fast zur Trockne eingedampft und darauf mit Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{4}$ Wasser verdünnt war, destillirt und das erhaltene Destillat zur Entfernung etwa mit übergerissener Schwefelsäure *rectificirt. Auf diese* Weise erhielt ich eine gesättigte

Lösung der Säure, auf welcher eine grosse Menge derselben in Gestalt eines Oeles schwamm. Zur Gewinnung der Säure wurde diese Lösung mit Chlorcalcium gesättigt, die wässerige Flüssigkeit vom Oele getrennt und letzteres nochmals aus einer kleinen Retorte destillirt. Es hatte hiernach folgende Eigenschaften.

Oeliger, farbloser Körper, leichter als Wasser, darin ziemlich löslich, von stark saurem Geschmack und einen weissen Fleck auf der Zunge verursachend. Er verbreitete den Geruch nach ranziger Butter und diesen viel stärker beim Verdünnen mit etwas Wasser, und behielt noch den eigenthümlichen Geruch der Lohe bei. Wenn man ihn in einem Schälchen zum Sieden bringt und dem Dampfe eine Flamme nähert, so entzündet er sich und brennt wie Weingeist.

Bei Behandlung mit Kali wurde ein sehr leicht lösliches, krystallisirbares und zerfliessliches Salz erhalten. Das Kalk- und Barytsalz ist ebenfalls leicht löslich.

Das Barytsalz stellt nadelförmige Krystalle dar, die um ein gemeinschaftliches Centrum warzenförmig gruppirt sind und Perlmutterglanz haben. Diese Krystalle haben, auf Wasser geworfen, eine sehr lebhafte drehende Bewegung. Auch das Zinksalz, welches in sehr schönen glänzenden Blättchen krystallisirt, zeigt diese Bewegung auf Wasser.

Salpetersaures Silber in concentrirter Lösung bringt damit einen käsigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag hervor.

Neutrales essigsaures Blei giebt damit einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, basisches essigsaures Blei hingegen einen Niederschlag, der sich wieder auflöst, während die Säure eine weisse ölige Schicht auf dem Boden des Gefässes einnimmt. Essigsaures Kupferoxyd wird hellblau dadurch gefällt.

Zur Vervollständigung dieser Eigenschaften suchte ich den Aether der Säure darzustellen, indem ich die Säure mit einem Theile Weingeist und einem halben Theile Schwefelsäure nach Lerch behandelte. Ich erhielt auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit von frischem, süssem und ein wenig picantem Geschmack, von stark ätherischem und angenehm obstartigem Geruch. Der erhaltene Aether war leichter als Wasser und dieses löste fast ein Drittel seines Volumens davon.

Nach dieser Aufzählung der Eigenschaften ist es klar, dass *diese ausgezogene* Säure nichts Anderes als Buttersäure ist, und

da sie sich überhaupt unter ähnlichen Umständen hier erzeugt als in den von Pelouze und Gélis, Scharling, Wurtz und Laroque beschriebenen Fällen, die Gährung der Zuckerarten, des Fibrins, der Kartoffelkleie u. s. w. betreffend, so zweifle ich nicht daran, dass diese hier beschriebene Säure in der That Buttersäure ist.

XIV.
Ueber die Untergährung beim Wein.

Von
Dr. **Schubert** in Würzburg.

Liebig machte in seinen chemischen Briefen den Vorschlag, das Verfahren bei der Weingährung nach Art der Untergährung des Bieres einzurichten, indem dadurch 1) die Oxydation des Pflanzeneiweisses nicht wie beim gewöhnlichen (obergährigen) Verfahren auf Kosten der Bestandtheile des Zuckers geschehe, wodurch ein Verlust an Weingeist erwachse, während es bei der Untergährung durch Vergrösserung der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit seinen Sauerstoff ganz aus der Luft aufnimmt; 2) die Oxydation des Eiweissstoffes bei diesem Verfahren viel vollständiger erfolge, so dass also durch die gänzliche Fällung des stickstoffhaltigen Gährungserregers dem Weine eine unbegrenzte Haltbarkeit und ein hoher Grad der Güte gesichert werde, welche er sonst erst nach Jahren erhält. Durch die bei diesem Verfahren anzuwendende niedrige Temperatur von 8 bis 10° C. werde aller Säuerung vorgebeugt, um so mehr, als diese beim Bier viel leichter eintrete als beim Wein. Diese Vermuthung, in hohem Grade geeignet, das Interesse der Theoretiker sowohl als der Praktiker zu erregen, lässt nur ein einziges Bedenken gegen ihre Bestätigung übrig. Es besitzt nämlich das Bier eine weit stärkere Consistenz als der Wein, so dass durch dieselbe bei ersterem nicht nur der Weingeist, sondern auch die noch viel flüchtigere Kohlensäure viel leichter zurückgehalten wird als in dem weit dünnflüssigeren Wein, welcher die beim gewöhnlichen Gährungsverfahren *entwickelte* Kohlensäure vollständig entweichen lässt,

während das Bier eine grosse Menge davon zurückhält. Setzt man daher den Wein mit einer sehr grossen Fläche der Luft aus, so kommt es sehr darauf an, ob bei diesem Verfahren nicht eben so viel, oder vielleicht noch mehr Weingeist verdunste, als die Untergährung davon mehr als die Obergährung zu erzeugen vermag.

Babo machte nach den „Verhandlungen deutscher Wein- und Obstproducenten zu Trier 1843“ die Mittheilung, dass er seit 1841 sich dieses Verfahrens mit gutem Erfolge bei Rothweinen bedient habe und derselbe auch bei weissen Weinen zu erwarten sei.

Ich nahm mir vor, ebenfalls in dieser Absicht einen Versuch anzustellen; denn verdienen auch bei solchen praktischen Gegenständen Versuche in grösserem Maassstabe unstreitig den Vorzug vor mikrochemischen, so verlieren doch Babo's Versuche dadurch an Beweiskraft, dass sie nicht *vergleichend* angestellt worden sind.

Ich überliess eine Partie Most von 1844er weissen Trauben im November bei einer 8° C. wenig übersteigenden Temperatur der Gährung in einem offnen, flachen Glase, worin sich die Höhe der Flüssigkeit zum Durchmesser der Oberfläche ungefähr verhielt wie 5:7. Eine gleiche Quantität desselben Mostes wurde in einer enghalsigen Flasche, aber unter sonst ganz denselben Verhältnissen, zu gleicher Zeit der Gährung überlassen.

Die desoxydirende Wirkung des Pflanzeneiweisses auf die übrigen Bestandtheile des Weins bei beschänktem Luftzutritte ergab sich sehr auffallend schon aus der Vergleichung der Farbe beider Proben. Der Most im enghalsigen Gefässe hatte wie gewöhnlich seine röthlich-braune Farbe in ein äusserst blasses Gelb verwandelt. Der im offenen Gefässe dagegen hatte durchaus keine Aehnlichkeit mit Wein, sondern eine vollkommene Bierfarbe, auch hatte sich im offenen Gefässe mehr Hefe: 1,100 Procent, im theilweise geschlossenen nur 1,050 abgelagert. Als ich aber nach vollendeter Gährung den Wein im offenen Gefässe filtrirt hatte, fand ich beim Versuchen desselben, dass er auch fast gar keinen geistigen Geschmack mehr besass, sondern so schal im Vergleich mit dem andern war, dass ich die Destillation als überflüssig unterliess. Diess überraschte mich um so weniger, als das Volumen *der Flüssigkeit* überhaupt 30 Procent durch Verdunstung verloren

hatte, die im geschlossenen Gefässe dagegen etwa 2, obgleich die Gährung bei ersterem in 18, bei letzterem erst in 50 Tagen vollendet war.

Im December stellte ich bei noch mehr anhaltender Kälte einen Versuch mit Most aus schwarzen Trauben an. Obgleich dieser im Ganzen ein besseres Product lieferte, so trübte sich doch der erhaltene rothe Wein im Mai sehr stark und ist dem Sauerwerden nahe.

Ein Weinproducent aus der hiesigen Gegend sagte mir, dass er schon vor vielen Jahren einmal einen ähnlichen Versuch mit so schlechtem Erfolge angestellt habe, dass er einen zweiten unterliess.

Uebrigens hatte bei meinem ersteren Versuche der Wein im offenen Gefässe noch durchaus nicht alle stickstoffhaltige Substanz abgelagert, sondern setzte nachher in einem verschlossenen Gefässe noch in wenig Wochen grosse Mengen davon ab.

Es bleibt nur zu wünschen übrig, dass künftige Versuche im Grossen auch jederzeit vergleichend angestellt werden möchten.

XV.

Zur Darstellung der Buttersäure.

Von

Dr. **Schubert.**

Um dieselbe in weniger Tagen zu erhalten, als man sonst Wochen dazu braucht, versetzt man Stärkekleister, oder mit Wasser angerührte gekochte Kartoffeln, statt mit Käse mit Fleisch. In 5 bis 6 Tagen ist die Gasentwickelung beendet.

XVI.
Notiz, die Anwendung des Kalkabfalles bei den Gaswerken betreffend.

Von

Thom. Graham.

(*Philosoph. Magazine Journ. Vol. XXVII. No.* 178.)

Ich hatte kürzlich Gelegenheit, den Kalk zu untersuchen, welcher im trocknen Zustande zur Reinigung des Gases angewandt wird. Das Gas wird zuvor mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, ehe es zum Kalk gelangt, um es von Ammoniak und Cyanverbindungen zu reinigen. Dieser Kalk war nur wenige Stunden lang der Luft ausgesetzt gewesen, als er in Arbeit genommen wurde. Er schwärzte in diesem Zustande wider Erwarten ein saures Bleisalz nicht und enthielt also kein Schwefelcalcium. Er wurde nicht getrocknet, sondern in dem feuchten Zustande, so wie er von den Werken aus als Dünger versandt wird, analysirt.

Zusammensetzung dieses Kalkes.

Unterschwefligsaurer Kalk	12,30
schwefligsaurer Kalk	14,57
schwefelsaurer Kalk	2,80
kohlensaurer Kalk	14,48
Kalkhydrat	17,72
Schwefel	5,14
Sand	0,71
gebundenes Wasser	8,49
freies Wasser	23,79
	100,00.

Ausserdem nur Spuren von Ammoniak und Cyanverbindungen.

In dem porösen Zustande, in welchem der Kalk aus den trocknen Reinigungsapparaten kommt, absorbirt er den Sauerstoff so heftig, dass er sich erhitzt, und daher rührt die Oxydationsstufe des Schwefels, welche man nachher findet. Ist der Kalk dagegen sehr feucht, so wie er aus den nassen Reinigungsapparaten kommt, oder mit einer Quantität Wasser benetzt, so geht die Sauerstoffabsorption viel langsamer von Statten. Der flüssige *Theil hält* alsdann Zweifach-Schwefelcalcium in Auflösung, welches

daraus durch Krystallisation entfernt werden kann; ausserdem enthält er zuerst wenig Anderes.

Nach dieser ersten Absorption von Sauerstoff geht die fernere ausserordentlich langsam fort. Eine Probe, die in einem offenen Gefässe im Verlauf von drei Monaten der Luft ausgesetzt war und während dieser Zeit wiederholt befeuchtet und getrocknet wurde, enthielt noch 7 Procent schweflige Säure ausser dem Schwefel, welchen sie ursprünglich enthielt. Die unterschweflige Säure war ganz verschwunden. Wenn man daher diesen Kalk als Dünger anwendet, so muss er sehr desoxydirend wirken, was im Allgemeinen nachtheilig sein muss.

Es ist daher ersichtlich, dass man diese Kalkabfälle stark trocknen oder rösten muss. Nach dem Rösten wird er etwa zu gleichen Theilen aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kalke bestehen.

Dieselben Kalkabfälle sind als eine Quelle für unterschwefligsaure Salze mit grossem Vortheil zu benutzen. Zu dem Ende hat man den Kalk, so wie er aus den trocknen Reinigungsapparaten kommt, zwei bis drei Tage lang der Luft auszusetzen, bis er allen Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hat. Der so leicht lösliche unterschwefligsaure Kalk kann dann mit etwa dem gleichen Gewichte kaltem Wasser ausgezogen werden. Diese Lauge kann dann bei 120° zur Krystallisation abgedampft, oder, durch kohlensaures Natron in Natronsalz verwandelt, welches stabiler ist, bei einer höheren Temperatur eingedampft werden.

Auf solche Weise erhielt ich von diesen Kalkabfällen $\frac{1}{6}$ des Gewichtes an krystallisirtem unterschwefligsaurem Kalk durch eine einzige Krystallisation. Wenn das Gas zuvor mit Schwefelsäure gewaschen ist, bevor es zum Kalk gelangt, so ist der Kalk für diesen Zweck brauchbarer. Die Gewinnung von unterschwefligsauren Salzen im Grossen verdient um so mehr Beachtung, als sie ausser ihrer Anwendung in der Galvanoplastik und Photographie zum Ausziehen des Chlorsilbers und Bromsilbers aus Erzen benutzt werden können.

XVII.
Ueber den Magnetismus der Metalle.

Von
Mich. Faraday.

(*Philos. Mag. Journ. Vol. XXVII. No.* 177.)

In zweien meiner frühern Mittheilungen im *Philos. Magaz.*, wo ich die magnetischen Eigenschaften der Metalle im Allgemeinen und die Temperaturen, bei welchen sie ihre magnetischen Kräfte durch Induction erhalten oder verlieren, betrachtete, sagte ich, dass Nickel und Eisen die einzigen Metalle wären, welche diese Eigenschaft besässen, und ich konnte sie nicht beim Kobalt nachweisen. Hierbei hat ein Irrthum stattgefunden; das Kobalt theilt diese Eigenschaft mit Nickel und Eisen, so wie es von Anderen angegeben ist. Das Stück Kobalt, womit ich jene Versuche angestellt hatte und welches ich für rein hielt, konnte ich nicht wieder finden, um auszumitteln, wodurch dieser Irrthum veranlasst war.

Durch Güte des Hrn. Dr. Percy und des Hrn. Askin konnte ich kürzlich mit zwei schönen Stücken von reinem Kobalt, welches von dem Letzteren dargestellt war, Versuche anstellen; beide waren gut geschmolzen und vollkommen blanke Massen. Dieses Metall wird stark magnetisch durch Induction, sowohl durch einen Magnet als durch einen elektrischen Strom, und kann leicht so weit gebracht werden, dass es sein eigenes Gewicht trägt.

So wie weiches Eisen und Nickel behält es seinen Magnetismus nicht mehr, sobald der inducirende Einfluss aufhört.

Es war für mich von Interesse zu wissen, bei welcher Temperatur das Kobalt diese Kraft verliere und sich wie ein unmagnetisches Metall verhielte. Zu meinem Erstaunen fand ich diese nicht allein höher als beim Nickel, sondern sogar viel höher als beim Eisen und fast die Temperatur des geschmolzenen Kupfers erreichend. Die des Eisens ist eine gelinde Rothglühhitze und die des Nickels schon die von siedendem Oele. So wie die Temperatur steigt, bleibt die Wirkung ununterbrochen und ungeschwächt, dann bei einem gewissen Grade der Hitze hört sie auf einmal auf.

Das Kobaltoxyd, durch Verbrennen des Metalles auf einer Holzkohle in einem Strome Sauerstoffgas erhalten, war eine geschmolzene, *nicht* magnetische Kugel.

Das Nickeloxyd war erhitzt und kalt nicht magnetisch, aber beim Erhitzen muss man sehr vorsichtig verfahren, dass es nicht reducirt wird. Wenn man es in einer Spiritusflamme, namentlich in deren unterem Theile erhitzt, so erscheint es oft nicht magnetisch, dann, so wie die Temperatur fällt, wird es magnetisch. Diese Erscheinungen sind diejenigen des metallischen Nickels, indem an den Kanten oder irgendwo in der Masse des Oxyds kleine Partien reducirt werden.

Mangan. Von Hrn. Thomson erhielt ich ein Stück reines Mangan. Es enthielt noch eine Spur Eisen. Es war so wenig magnetisch, dass dieses wohl nur von dem Eisengehalte herrührte. Im Sauerstoffstrome verbrannte es auf einer Kohle mit Sprühen in der Art wie Eisen und bildete nach dem Erkalten entweder eine poröse weisse, oder eine compacte braune Masse, die in kleinen Splittern durchscheinend war. In keinem Zustande war es magnetisch.

Darauf erkältete ich Mangan, Chrom und viele andere Metalle und Körper bis auf die niedrigste Temperatur, die ich durch feste Kohlensäure und Aether im Vacuum hervorbringen konnte. Die Temperatur war nicht höher als 156° F. unter 0, aber es nahm keiner derselben den magnetischen Zustand an. Die folgende Aufzählung enthält die untersuchten Körper:

Platin.	Antimon.	Schwefelsilber.
Gold.	Wismuth.	— zinn.
Silber.	Schnellloth.	Eisenspath.
Palladium.	Spiegelmetall.	Berlinerblau.
Kupfer.	Graphit.	Eisenvitriol.
Zinn.	Kohle von der Gasbereitung.	Calomel.
Blei.		Chlorsilber.
Kadmium.	Auripigment.	Chlorblei.
Zink.	Realgar.	Arsenige Säure.
Rhodium.	Schwefelantimon.	Antimonoxyd.
Mangan.	— wismuth.	Bleioxyd.
Chrom.	— kupfer.	Wismuthoxyd.
Titan.	— eisen.	Zinnoxyd, natürliches.
Osmium-Iridium.	— blei.	Manganoxyd, —.

Es scheint demnach, dass nur das Eisen, Nickel und Kobalt unter den Metallen *magnetisch* gemacht werden können. Das

Kobalt aber, bei welchem eine so hohe Temperatur erforderlich ist, um den magnetischen Zustand zu vernichten, macht es wahrscheinlich, dass alle Metalle in dieser Beziehung zu einer gemeinsamen Classe gehören, und dass es sich nur um verschiedene Temperaturen handelt, wobei sich diese drei von den übrigen eben so unterscheiden, als sie in dieser Beziehung unter einander abweichen.

Im Zusammenhang hiermit sei es gestattet zu bemerken (und vielleicht ist dieses schon geschehen), dass, wenn man für das Innere der Erde eine höhere Temperatur annimmt, in verhältnissmässig nicht grosser Entfernung bei der Grösse des Erddurchmessers alle Körper keine magnetischen Eigenschaften mehr haben können. Für diese Voraussetzung ist es daher nicht gestattet, das Innere der Erde wie einen Magneten, oder durch äussere magnetische Massen inducirt zu betrachten. Es könnte mithin nur in der Erdrinde die magnetische Kraft entwickelt sein. Leitet man mit Ampère die magnetischen Eigenschaften der Erde von elektrischen Strömen ab, die mit dem Aequator parallel circuliren, so haben obige Betrachtungen, die auf die höhere Temperatur Rücksicht nehmen müssen, keine Anwendung.

XVIII.
Honigstein in Mähren.

Bekannt ist das Vorkommen des Retinits in einem schwarzen kohligen Thon der Grünsandsteinformation bei Walchow und Obora, unweit Boskowitz im nördlichen Theile des Brünner Kreises. In eben dieser Formation hat sich nun auch im Jahre 1844, und zwar im Eugenienschacht bei Walchow, *Honigstein* gefunden, eingemengt in den kohleführenden Sandstein, welcher ausserdem so reich an Schwefelkies und Rhombenkies (Speer- und Strahlkies) ist, dass man sich dieser Kiese zur Alaunfabrication bedient. Die von mir von dort mitgebrachten wenigen Exemplare dieses Honigsteins, welcher bis jetzt noch eine Seltenheit ist, *sind anscheinend* derb, $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ par. Zoll gross, klein- und fein-

körnig-krystallinisch, theils eckigkörnig, theils ein wenig rundkörnig abgesondert, und bestehen aus einem lockeren, leicht zerbrechlichen Aggregat sehr kleiner, nicht vollkommen ausgebildeter Kryställchen, welches quadratische Octaëder mit abgerundeten Kanten sind. Mitten in diesem Aggregat befinden sich sehr kleine Vertiefungen und Drusenräume mit mikroskopisch-kleinen abgerundeten Kryställchen, welche wie kleine Kügelchen aussehen, aber in diesem Zustande nicht näher bestimmbar sind. Die Härte und das specifische Gewicht sind ganz wie beim Honigstein von Artern, die Farbe ist lichte wachsgelb, bei reflectirtem Lichte auch in ein helles Honiggelb und bei durchfallendem in's Schwefelgelbe sich ziehend, der Glanz abwechselnd stärkerer und schwächerer Wachsglanz, der im durchsichtigen Zustande des Minerals in Glasglanz übergeht. Hin und wieder bemerkt man zwischen der gelben Masse auch sehr kleine gelblich-weise Stellen, welche weniger Glanz und Durchsichtigkeit besitzen. Strich und Strichpulver sind gelblich-weiss und matt. Als ganze körnige Masse ist dieser Honigstein durchscheinend, in einzelnen Körnern und Kryställchen aber halbdurchsichtig bis durchsichtig. Zuweilen sitzt ein hoch wachsgelbes oder lichte honiggelbes durchsichtiges krystallinisches Kügelchen mitten zwischen der feinkörnigen blass wachsgelben und nur durchscheinenden derben Masse. In der Löthrohrflamme wird das Mineral anfangs schwarz und bei anhaltender Hitze zuletzt weiss. Eine Analyse desselben hat Herr Dr. Duflos zu liefern versprochen.

Die Entdeckung dieses Minerals in Mähren ist nun nicht allein an und für sich von Interesse, sofern dadurch der Mineralreichthum dieses durch die Mannigfaltigkeit seiner Mineralproducte und geognostischen Formationen so ausgezeichneten Landes um eine neue wichtige Gattung vermehrt worden ist, sondern unsere Kenntniss dieser Mineralgattung wird dadurch auch erweitert, indem sowohl die derbe und kleinkugelige Form und die krystallinisch-körnige Absonderung dieses mährischen Honigsteins, als auch sein Vorkommen in der Grünsandsteinformation neu sind. Denn bisher war der Honigstein bekanntlich nur in einzelnen oder zu kleinen Drusen verbundenen Krystallen und nur in der Braunkohlenformation vorgekommen. Da der Honigstein eine so seltene Substanz ist, die man bis jetzt nur von Artern in Thüringen und von Luschütz *in Böhmen kannte*, an welchen beiden Orten er sich

überdiess sehr sparsam findet, so ist seine Entdeckung in Mähren, und zwar in ganzen derben Stücken, um so wichtiger, und man darf sich von diesem Vorkommen vielleicht für die Zukunft mehr Material zur Bereitung der Honigsteinsäure versprechen, als den Chemikern bisher zu Gebote stand.

In der bei Boskowitz und mährisch-Trübau herrschenden Grünsandsteinformation habe ich auch schönen *Bernstein* gefunden, von welchem Vorkommen ich später nähere Nachricht geben werde. Glocker.

XIX.

Einwirkung von Phosphor auf weingeistige Kalilösung.

Von

Poggiale.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Août* 1845.)

Die Producte, welche durch die Einwirkung des Phosphors auf eine weingeistige Kalilösung entstehen, sind zwar schon von verschiedenen Chemikern studirt, allein es schien mir, dass dabei manche bedeutende Irrthümer stattgefunden haben, und ich hielt es für nützlich, diesen Gegenstand von Neuem sorgfältig zu untersuchen.

Bekanntlich erhält man, wenn man Phosphor mit Kalilauge kocht, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und eben auf diese Weise erhielt im Jahre 1783 Gingembre dieses merkwürdige Gas. Wendet man dagegen eine Auflösung von Kali in Weingeist an, so finden ganz andere Erscheinungen statt. Das entwickelte Gas ist nicht mehr selbstentzündlich und giebt, wenn man es in einem Eudiometer mit Sauerstoff verbrennt, Phosphorsäure, Kohlensäure und Wasser. Der Versuch zeigte, dass diese Kohlensäure nur von mit fortgerissenem Weingeistdampf herrühre, denn als das Gas durch Kali- oder Natronlauge geleitet und längere Zeit mit Wasser in Berührung gelassen war, gab es nur noch geringe Spuren von Kohlensäure.

Folgendes sind die Resultate zweier Versuche, welche mit dem Gase angestellt waren, nachdem das Phosphorwasserstoffgas mit schwefelsaurem Kupfer weggeschafft war.

1)	Gasgemenge	100
	angewandter Sauerstoff	100
	Gas nach der Detonation	49
	Gas nach der Absorption durch Kali	45.
2)	Gasgemenge	150
	angewandter Sauerstoff	100
	Gas nach der Detonation	23,5
	Gas nach der Absorption durch Kali	17,5.

Es geht hieraus hervor, dass die Angabe von Grotthuss, welcher in diesem Gase die Existenz eines eigenthümlichen Phos phorkohlenwasserstoffes angenommen hat, nicht richtig ist.

Ich versuchte nun die Zusammensetzung dieser Gase kennen zu lernen. Um das Phosphorwasserstoffgas abzuscheiden, wandte ich eine in der Kälte gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd an, so wie dieses von Dumas angegeben ist, womit ich dieses Gas in einem 150 Maass desselben enthaltenden Rohre so lange schüttelte, bis es an erneuete Lösung des schwefelsauren Kupfers keinen Phosphor mehr abgab.

Auf diese Weise habe ich die folgenden Resultate erhalten. Die Zahlen der Proben geben die Reihenfolge der Versuche an und zeigen, dass der Phosphorwasserstoff in dem Maasse zunimmt, als die Operation fortgesetzt wird, d. h. so wie der Weingeist sich vermindert.

Es gaben hundert Theile des Gases:

	Absorbirtes Gas.	Rückstand, bestehend aus Wasserstoff und einer kleinen Menge Kohlenwasserstoff.
1)	27	73
2)	27	73
3)	28	72
4)	29	71
5)	32	68
6)	35,5	64,5
7)	35,5	64,5.

Bei allen Versuchen, welche ich anstellte, absorbirte das rückständige Gas *etwas mehr* als die Hälfte seines Volumens

Sauerstoff beim Verpuffen. Es war Wasserstoffgas, welches eine geringe Quantität ölbildendes Gas enthielt. Da mithin das Gas eine beträchtliche Menge von Wasserstoffgas enthält, so scheint es mir, dass diese Methode nicht wohl zur Darstellung von Phosphorwasserstoffgas dienen kann, wie dieses von Rose vorgeschlagen ist. Diese Gasentwickelung findet sehr reichlich statt, und gewiss in dieser Hinsicht hat Rose diese Methode empfohlen; wenn man aber bedenkt, dass man durch Behandlung von phosphoriger Säure oder Phosphorcalcium mit concentrirter Salzsäure stets ein sehr reines Gas erhält, so sollte man letztere Methode vorziehen.

Sobald der grösste Theil des Weingeistes überdestillirt ist, sieht man einige Blasen von Anderthalb-Phosphorwasserstoffgas, und wenn die Flüssigkeit zuletzt nur noch Spuren von Weingeist enthält, ist das entwickelte Gas selbstentzündlich. Ich habe dabei bemerkt, dass dieses Gas sehr leicht entzündlich ist, und dass es sich viel länger erhält als das aus Phosphor und Kalk erzeugte, wenn es auch eine grössere Menge Wasserstoffgas enthält als jenes.

Folgendes sind die Versuche. Hundert Theile Gas enthielten:

	Wasserstoffgas.	Phosphorwasserstoffgas.
1)	63	37
2)	62,8	37,2
3)	64	36
4)	61,8	38,2
5)	63,6	36,4
6)	61,2	38,8.

Das Verhältniss des Wasserstoffgases zum Phosphorwasserstoffgase ist fast dasselbe, welches Dumas für die Zusammensetzung des aus Aetzkali und Phosphor entwickelten Gases fand.

Die Gase, welche sich während der letzten Periode der Entwickelung bilden, sind ein Gemenge von Wasserstoffgas und nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Wenn man Phosphor mit einer weingeistigen Kalilösung kocht, so behält der Phosphor die merkwürdige Eigenschaft, auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu bleiben. Nach Grotthuss ist dieser Körper ein flüssiger Kohlenwasserstoff, weil er beim *Kochen mit* luftfreiem Wasser Phosphorwasserstoffgas gab. Es

steht mir die Abhandlung von Grotthuss nicht zu Gebote und es ist mir daher unbekannt, ob diese Ansicht auf weitere Thatsachen gestützt ist.

Folgendes sind einige Versuche, welche mich auf die Meinung führen, dass der durch das Kali flüssig gewordene Phosphor nur Spuren von Phosphorwasserstoff enthalte und keine eigenthümliche Zusammensetzung habe.

1) Wenn man die Kalilösung abgiesst, so wird der Phosphor ohne Gasentwickelung fest.

2) Wenn man diesen erstarrten Phosphor in luftfreiem Wasser kocht, so erhält man während einiger Augenblicke Gasentwickelung, und man findet in der Auflösung unterphosphorigsaures Kali.

3) Wenn man diesen Phosphor, bevor man ihn der Einwirkung von Wärme und Wasser aussetzt, mit ausgekochtem destillirtem Wasser auswäscht, so erhält man nachher gar kein Phosphorwasserstoffgas.

4) Der flüssige Phosphor enthält eine kleine Menge Phosphorkalium und Kali, und die Entwickelung des Phosphorwasserstoffgases rührt davon her.

5) Ich habe das Phosphorwasserstoffgas gesammelt und gemessen, aber bei allen Versuchen fand ich die Menge desselben sehr gering und veränderlich, sie entsprach keiner bestimmten Formel.

Man kann diesen Körper mithin auch nicht als eine Verbindung von Phosphorwasserstoffgas mit Phosphor betrachten und er hat auch durchaus keine Analogie mit den Verbindungen des Schwefels mit Schwefelwasserstoff.

Als Beweis erinnere ich daran, dass der Phosphor die Eigenschaft besitzt, unter gewissen Umständen auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu bleiben. Ich halte diese Erscheinung nicht für chemisch, sondern als einen Molecülärzustand des Phosphors, dessen Natur uns noch unbekannt ist. Man kann sonst nicht wohl einsehen, weshalb der flüssige Phosphor augenblicklich, ohne Gasentwickelung, fest wird, sobald man ihn nur berührt.

Dieses Phänomen hat Analogie mit denjenigen, welche Thénard in Beziehung auf den Aggregatzustand des Phosphors gefunden hat. Es hat *einigen* Zusammenhang mit der Erscheinung,

welche eintritt, wenn man den Phosphor im luftleeren Raume den Sonnenstrahlen aussetzt, wodurch er sich in rothe Schuppen verwandelt.

Bei der Darstellung des Phosphors aus zweifach-phosphorsaurem Kalk und Kohle erhält man bekanntlich mehrere Gase, über deren Natur die Chemiker noch nicht einig sind.

Trommsdorff ist der Meinung, dass sie einen besonderen Phosphorkohlenwasserstoff enthielten. Es veranlasste mich diese Vermuthung, diese Gase zu untersuchen.

Wenn man das Gas immer nach Verlauf einiger Zeit während der Entwickelung aufsammelt, so erkennt man leicht, dass es aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, entzündlichem und nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff bestehe; zuletzt entwickeln sich Dämpfe von Phosphor.

Ich habe versucht, das Verhältniss dieser Gase zu bestimmen. Das Phosphorwasserstoffgas wurde durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd aufgenommen, die Kohlensäure durch Kalilauge entfernt, das rückständige Gas wurde mit Sauerstoff in einem Eudiometer verpufft, darauf wiederum mit Kalilauge behandelt und der Rückstand wiederum gemessen. Folgendes sind die Resultate dieser Untersuchung, in Procenten des Volumens des angewandten Gasgemenges ausgedrückt:

	Wasserstoff.	Kohlensäure.	Kohlenwasserstoff.	Phosphorwasserstoff.	Kohlenoxydgas.
1)	69	1,5	18,5	—	11
2)	56	1,5	24	3,5	15
3)	41	2	30	8	19
4)	26	1,5	39,5	10	23
5)	17	3	40	14	26
6)	14	3	41	15	27
7)	14	2,5	40,5	15	28
8)	12	4	32	20	32
9)	11	5	24	22	38
10)	8	7	20	25	40
11)	4	5	21	28	42
12)	—	9	9	41	41
13)	—	10	7	44	39
14)	—	13	4	46	37.

Diese Versuche zeigen, dass jenes Gas, welches Trommsdorff als einen besonderen Phosphorkohlenwasserstoff betrachtete, nichts als ein Gemenge obiger Gase sei. Die letzten Proben gaben nur noch Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und eine geringe Menge Kohlenwasserstoff.

Ich glaube, dass man aus dem Vorhergehenden folgende Schlüsse ziehen kann:

1) Das durch die Einwirkung des Phosphors auf eine weingeistige Kalilösung entstehende Gas besteht aus Weingeistdampf, Wasserstoff und einer sehr geringen Quantität Kohlenwasserstoff.

2) Es bildet sich dabei kein Phosphorwasserstoffgas, wie dieses manche Chemiker glauben.

3) Sobald sich dabei Phosphorwasserstoff entwickelt, ist derselbe zu Anfang mit Wasserstoff gemengt, und es ist diese Weise der Darstellung dieses Gases daher unzweckmässig.

4) Der Phosphor, welcher nach dem Kochen mit weingeistiger Kalilösung flüssig bleibt, ist keine Phosphorwasserstoffverbindung.

5) Das Phosphorwasserstoffgas, welches sich beim Kochen des flüssigen Phosphors entwickelt, entsteht durch den Rückhalt von Phosphorkalium und Kali im flüssigen Phosphor.

6) Diese Erscheinung des Flüssigbleibens, welche man auch unter andern Umständen beobachten kann, gehört einem Molecülärzustand des Phosphors an.

7) Das Gas, welches sich bei der Darstellung des Phosphors entwickelt, besteht aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Phosphorwasserstoffgas und Phosphordämpfen in sehr veränderlichen Verhältnissen. Ein eigenthümlicher Phosphorkohlenwasserstoff existirt darin nicht.

XX.

Eine neue Methode, auf wohlfeile Art Kohlenoxydgas darzustellen.

Von

Filhol.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Août* 1845.)

In seiner vor einiger Zeit bekannt gemachten Abhandlung über die Milchsäure hat Pelouze folgende merkwürdige Reaction angegeben:

Wenn man ein Gemenge von Milchsäure und concentrirter Schwefelsäure, wobei letztere im Ueberschuss anzuwenden ist, erhitzt, so erhält man, wenn man das Gefäss etwas erhitzt, eine reichliche Entwickelung von reinem Kohlenoxydgas.

Indem ich die Zusammensetzung der Milchsäure mit der des Zuckers verglich, kam ich auf den Gedanken, dass es nicht unmöglich sei, dieselbe Reaction durch Anwendung von Zucker statt der Milchsäure zu erreichen.

Die Formel des krystallisirten Rohrzuckers,

$C_{12} H_{11} O_{11}$, verglichen mit der der

Milchsäure: $\frac{C_{12} H_{12} O_{12}}{2}$,

zeigt, dass, wenn man von zwei Aeq. Milchsäure ein Aeq. Wasser abzieht, man die Formel des krystallisirten Zuckers erhält.

Wenn man mit Guérin-Vary annimmt, dass der wasserfreie Stärkezucker die Formel $C_{12} H_{12} O_{12}$ habe, so sieht man, dass zwei Atome Milchsäure gerade die Elemente von einem At. dieses Zuckers enthalten.

Ich erhitzte 20 Grm. Rohrzucker mit 80 Grm. Schwefelsäure und erhielt das Gemenge bei sehr gelinder Wärme, es trat bald eine lebhafte Reaction ein, es entwickelte sich reichlich Gas, die Masse stieg auf, wurde schwarz und schliesslich beinahe fest. Ich beendigte dann die Operation und hatte ungefähr 2 Litres Gas aufgefangen.

Dieses Gas war, so wie die Analyse zeigte, ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäure. Ich überzeugte mich, dass es *etwa ein Fünftel* seines Volumens Kohlensäure enthielt. Ich muss

noch hinzufügen, dass das Verhältniss dieser beiden Gase je nach der Operation veränderlich war.

Wenn man das Gas durch Waschen mit Kalkmilch von aller Kohlensäure befreit hat, ist es farblos, röthet das Lakmuspapier nicht und wird bei Rothglühhitze durch Kalium zersetzt. Es giebt dabei einen starken Absatz von Kohle. Es brennt mit einer rein blauen Flamme. Ich ermittelte endlich durch einen eudiometrischen Versuch, dass es reines Kohlenoxydgas war. Stärkezucker und Stärke gaben ähnliche Resultate. Wie man sieht, ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker und auf Stärke verschieden von der auf Milchsäure, indem man aus dieser reines Kohlenoxydgas ohne Beimengung von Kohlensäure erhält; aber da die Trennung dieser letzteren von dem Gase so leicht ist, so kann man sich stets sehr wohlfeil des Zuckers bedienen.

Diese Darstellungsart, welche viel ökonomischer ist als alle übrigen, deren man sich gewöhnlich bedient, ist so leicht auszuführen, dass ich hoffe, sie werde zur Darstellung des Kohlenoxydgases in den chemischen Laboratorien allgemein angewandt werden.

XXI.
Literarische Nachweisungen.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig.
Mai 1845.

Beiträge zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen. Von Dr. H. Kolbe zu Marburg.
(Höchst wichtige Entdeckungen in Bezug auf Bildung organischer Verbindungen aus unorganischen.)
Ueber einige Salze der Harnsäure. Von A. Bensch.
Ueb. die Veränderungen, welche vegetabil. Nahrung u. Fett während der Verdauung erleiden. Von Mousson.
Ueber die Production von Ackerboden und Dünger durch die niederen Pflanzengattungen.
Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung des Bernsteinöls. Von Döpping.
Ueb. die Verdichtung einiger Gase. Von Natterer.
Constitution d. organ. Basen.

Juni.

Ueb. d. Bestandtheile von Lecanora Parella. *Von* ***L. Schunck.***
Zur vergleichenden Physiologie d. wirbellosen Thiere. *Von* ***C. Schmidt.***
Untersuchungen üb. Pflanzenaschen etc. *Von* ***Hruschauer, Wrightson, Engelmann, Deninger, Köchlin, May, Souchay, Gödechens, James, Erdmann.*** Vierzehn Abhandlungen.
Ueber Dolerit u. Halbopal. *Von* ***Wrightson.***
Ueber eine neue organ. Base aus Bittermandelöl. *Von* ***Fownes.***
Analyse fossiler Mahlzähne v. Rhinoceros minutus. *Von* ***Meyer.***
Cyansaures Aethyl- und Methyloxyd. *Von* ***Wöhler u. Liebig.***
Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffes. *Von Denselben.*
Notiz über einen aus rohem Bittermandelöl durch Einwirkung von Kali entstehenden Körper. *Von* ***Gregory.***
Stickstoffgehalt des bairischen Bieres.
Ueber Fettbildung im Thierorganismus. *Von* ***J. Liebig.***

Juli.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Zimmtsäure u. Benzoësäure. *Von* ***Stenhouse.***
Die Verbindungen des Stärkemehls mit Schwefelsäure. *Von* ***Fehling.***
Ueb. d. harnsauren Sedimente. *Von* ***Heintz.***
Ueb. d. flücht. Säuren im Käse. *Von* ***Iljenko u. Laskowski.***
Ueber Veränderung des Morphins durch Schwefelsäure. *Von* ***Arppe.***
Notiz üb. d. Farbstoff d. Cochenille. *Von Demselben.*
Ueb. die Constitution des Berberins. *Von* ***Douglas Maclagan und Thomas Tilley.***
Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der basisch-phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, quantitative Bestimmung von Phosphorsäure u. Magnesia und Zusammensetzung d. kryst. phosphorsauren Natrons. *Von* ***Fresenius.***
Vorkommen von Phosphorit in Estremadura. *Von* ***Daubeny u. Widdrington.***

August.

Ueber die Bezoarsäure. *Von* ***Merklein u. Wöhler.***
Chemisch-physiologische Untersuchung über die Flechten. *Von* ***Schnedermann u. Knop.***
Ueb. die Siedepuncte einiger isomerer Verbindungen u. über Siedepunctsregelmässigkeiten überhaupt. *Von* ***H. Kopp.***
Reaction auf Benzol. *Von* ***Hofmann.***
Ueb. d. Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür. *Von* ***Peyrone.*** (Zweite Abhandlung.)
Ueber die Einwirkung von Bleichkalk auf Blei- und Kupfersalze. *Von* ***W. Crum.***
Prüfungsmittel auf Mangan. Von Demselben.

Analyse des Biliner Sauerbrunnens. Von J. Redtenbacher.
Ueb. die Präcipitation verschiedener organ. u. unorgan. Stoffe durch thierische Kohle. Von F. Weppen.
Analyse des Schwefelwassers zu Weilbach. Von Amsler.
Ueb. d. Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffes. Von Fehling.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1845. *No.* 9.

Ueber die Temperaturveränderungen beim Austauschen von Basen. Von Andrews.
Methode zur Bestimmung der entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege. Von Hess.
Ueber eine Reihe von Doppelsalzen aus Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Von Brooks.
Beiträge zur Kenntniss der Lithionsalze. Von Rammelsberg.
Versuche, das Atomgewicht des Urans zu bestimmen. Von Demselben.
Ueber das Cyaneisenkalium. Von Runge.
Ueber die Verminderung des specif. Gewichts, welche die Porcellanmasse beim Brennen ungeachtet des Schwindens erleidet. Von G. Rose.
Ueber die Säure im Bernstein und über zähflüssigen Bernstein. Von Glocker.
Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffes, des Kali's und Ammoniaks im Harn, und über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffes. Von Heintz.
Einfache Methode, die geringsten Mengen von schwefliger Säure nachzuweisen. Von Demselben.

Literatur.

Grundriss der zoophysiologischen Chemie. Zugleich eine kritische Beleuchtung aller neueren physiologisch-chemischen Theorien. Dargestellt von Dr. Heinr. Karl Geubel. Frankfurt am Main, bei J. D. Sauerländer. 1845.

Die Vorrede beginnt mit den Worten: „Ohne die *absolute* Philosophie erfasst zu haben, ist ein Eindringen in's Innere der Natur, ein Begreifen derselben nicht möglich. Nur diese Philosophie befreit den Naturforscher von allen herrschenden Verstandes-Ansichten, nur sie erhebt ihn über dieselben u. s. w.“

Einige weitere Pröbchen aus dem von Verstandes-Ansichten völlig freien Büchlein sind folgende: „Wohl aber sind sämmtliche Theorien Liebig's, die Ansichten aller unserer Empiriker, blosse *Fictionen des Verstandes*, nichts als leere Hirngespinnste. Ja, es

halten sich diese rein empirischen Naturforscher in den meisten Fällen nicht einmal an die Erfahrung, obgleich sie es, was eine wahre Frechheit ist, behaupten."

„Das Fett, zunächst das Elaïn $= C_{47} H_{82} O_5$, ist nur das Resultat des Zersetzungsprocesses des Albumins. Es folgt dieses nicht allein daraus, dass nur aus der Formel des Albumins das Fett abgeleitet werden kann, sondern auch daraus, dass Fett und Albumin gewöhnlich zusammen vorkommen. Das Gehirn z. B., welches vorzugsweise aus Albumin besteht, enthält eine bedeutende Menge von Fett, und dieses muss daher nothwendig aus jenem hervorgegangen sein. Sodann zeugt von der Wahrheit der Entstehung des Fettes aus Albumin das Leichenfett, *Adipocire*, in welches sich die Leichname auf jenem Kirchhofe zu Paris verwandelten!"

Mit Beziehung hierauf heisst es S. 49: „Was freilich Liebig, der bis jetzt noch wenig Einsicht in chemische Processe hat, nicht zu erkennen vermochte."

So geht es durch das ganze Buch, welches wir als erheiternde Lectüre allen Chemikern angelegentlich empfehlen.

Das Molkenwesen, oder die Benutzung und Verwerthung der Milch zu Butter u. Käse. Dem jetzigen Standpuncte der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie gemäss, zunächst für den Landwirth. Von Dr. C. Trommer, Docent an der Königl. Academie des Landbaues zu Möglin. Mit 2 Tafeln Abbildungen. Berlin 1846. Verlag von Julius Springer.

Elemente der Elektro-Chemie in ihrer Anwendung auf Naturwissenschaften und Gewerbe. Von M. Becquerel. Aus d. Franz. In zwei Abtheilungen. Erste Abth. Bog. 1—16. Erfurt, F. W. Otto. 1845.

J. Dumas's Handbuch der angewandten Chemie etc. Aus d. Französ. von Dr. L. A. Buchner jun. 32. Liefrg. (Bog. 19—27 d. 7. Bds.) Nürnberg 1845, bei J. L. Schrag.

Ueber die Existenz des Luft- und Wasserdrucks. In Beziehung zu den dagegen gemachten Einwürfen des Hrn. Baron v. Drieberg. Ein Beitrag zur neuern Physik v. S. Sachs, k. Regierungs-Bauinspector zu Berlin. Berlin 1845. Verlag von Jul. Springer.

Der Kreuz- und Ferdinandsbrunnen in Marienbad. Von Neuem chemisch untersucht von C. M. Kersten, Professor etc. Leipzig, F. A. Brockhaus. 1845.

XXII.
Untersuchung der verschiedenen Wachsarten.

Von

B. Lewy.

(*Annales de Chimie et de Physique.* 3. *Série.* *Avril* 1845.)

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate einer Untersuchung der verschiedenen Wachsarten. Das hier darüber Mitgetheilte macht den ersten Theil derselben aus.

Die eigentlichen Wachsarten kommen zum Theil aus dem Thierreiche, zum Theil aus dem Pflanzenreiche. Die Bienen oder die zu deren Familie gehörigen Insecten sondern das Wachs in Gestalt feiner Blättchen ab. Das Pflanzenwachs findet sich als ein staubartiger Ueberzug auf den Stengeln und Blättern der Gewächse. Das Ansehen, welches jene Theile dadurch bekommen, nennt man den blauen Reif (*glauque*).

Bienenwachs.

Ich habe über das Bienenwachs der Academie zu Paris bereits einige Versuche vorgelegt, wurde aber durch eine Notiz von Warington und Francis veranlasst, diese Untersuchung wieder aufzunehmen.

Diese Chemiker bestritten die Gültigkeit der Versuche, welche ich in Dumas's Laboratorium angestellt hatte. Ich würde ihnen früher geantwortet haben, wenn ich jene Notiz früher gekannt hätte.

Ich habe ferner am Ende des vorigen Jahres eine Kritik von Liebig über die Arbeiten der Herren Dumas, Boussingault, Payen und Milne Edwards gelesen, in welcher er auch von meiner Arbeit spricht. Da aber Liebig meine Versuche nicht selbst wiederholt und auch die Arbeiten der Herren Warington und Francis nicht weiter berücksichtigt hat, indem er nur behauptet, dass meine Arbeiten sämmtlich falsch seien, so glaubte ich darauf nicht weiter einzugehen zu brauchen.

Liebig ist auf seinen Gegenstand nicht wieder zurück gekommen und *ich muss glauben*, dass er sich allein auf die Ver-

suche von Warington und Francis gestützt hat; deshalb wird meine Antwort sehr leicht sein.

Ich habe gesagt, dass sich das Wachs, wenn man es mit einer sehr concentrirten Kalilauge behandelt, in eine auflösliche Seife verwandelt.

Ich habe darauf gezeigt, und der Versuch wurde mehrere Male wiederholt, dass, wenn man das Cerin mit Kalikalk behandelt, sich reines Wasserstoffgas entwickelt, und dass sich gleichzeitig eine Säure bildet, welche mit dem Alkali eine Verbindung eingeht. Um diese Reaction zu bekommen, mischt man das Cerin mit Kalikalk so gut als möglich, das Gemenge bringt man in einen kleinen Kolben, welcher mit einem Gasleitungsrohr versehen ist; den Kolben taucht man in ein Metallbad und erhitzt ihn auf 220 — 230°, bei welcher Temperatur das Wasserstoffgas sich entwickelt.

Es ist leicht, aus der so erhaltenen Seife die Säure auszuziehen und zu reinigen; diese Säure ist vollkommen weiss, krystallisirbar, sie schmilzt bei 70° und hat mithin genau denselben Schmelzpunct wie die Stearinsäure, so wie auch die folgenden Analysen ihre Identität mit derselben beweisen.

I. 0,553 Grm. Substanz gaben 0,641 Wasser und 1,556 Kohlensäure.

II. 0,737 Grm. derselben Substanz gaben 0,851 Wasser und 2,082 Kohlensäure.

III. 0,562 Grm. Substanz einer zweiten Bereitung gaben 0,645 Wasser und 1,581 Kohlensäure.

IV. 0,721 Grm. derselben Substanz gaben 0,832 Wasser und 2,027 Kohlensäure.

In Procenten betragen diese Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	76,73	77,04	76,71	76,67
Wasserstoff	12,86	12,82	12,74	12,81
Sauerstoff	10,41	10,14	10,55	10,52
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Man sieht, dass diese Zahlen genau dieselben sind, welche Redtenbacher in seiner kürzlich über die Stearinsäure angestellten, sehr interessanten Arbeit erhielt.

Die von Warington und Francis erhaltenen Resultate *sind die folgenden*:

I. Bei Behandlung des Wachses mit einer gewöhnlichen, mithin schwachen Auflösung von Kali wollen jene Chemiker genau dieselben Resultate, welche Berzelius erhielt, erhalten haben; sie bekamen auf diese Weise eine harte Seife, welche sehr schwer in Wasser löslich war und woraus Säuren das Wachs fast unverändert wieder abschieden; hieraus schlossen dieselben, dass meine Versuche nicht richtig und dass das Wachs nicht verseifbar wäre.

II. Jene Chemiker liessen tropfenweise geschmolzenes Kali in geschmolzenes Wachs fallen und erhielten dadurch eine schwache Gasentwickelung, wobei sich die ganze Materie in eine gallertartige Masse verwandelte, welche in einer grossen Menge Wasser fast völlig auflöslich war. Sie fügten nun zu der filtrirten Flüssigkeit Kochsalz, um die wachsartige Materie abzuscheiden; diese wurde gewaschen, von Neuem aufgelöst und mit Salzsäure gefällt; auf diese Weise erhielten sie eine wachsartige, sehr zerbrechliche Masse, welche bei 74° schmolz; sie fanden für die Zusammensetzung dieses Körpers die folgenden Resultate:

Kohlenstoff	79,21
Wasserstoff	13,70
Sauerstoff	7,09.

Dieses ist nun der einzige Versuch, auf welchen diese Chemiker den Schluss, dass sich das Cerin nicht in Stearinsäure verwandle, stützen. Ich glaube nicht nöthig zu haben, länger bei den Versuchen von Warington und Francis zu verweilen; statt meine Versuche zu wiederholen, sind andere angestellt; man muss sich deshalb nicht wundern, wenn sie zu verschiedenen Resultaten führten.

Ich übergehe auch diese Versuche hier, um diejenigen mitzutheilen, die ich seit der Zeit über das Bienenwachs selbst gemacht habe. Das Wachs, welches ich dazu verwandte, war vollkommen rein; ich verdankte es der Güte des Hrn. Boussingault.

Bei Vergleichung des im Freien gebleichten Wachses mit dem nicht gebleichten findet man, dass diess letztere mehr Kohle und weniger Sauerstoff enthält. Die Analysen gaben die folgenden Resultate:

I. 1,032 Grm. des gebleichten Wachses gaben 1,229 Wasser und 3,000 Kohlen*säure.*

II. 0,709 Grm. derselben Substanz gaben 0,840 Wasser und 2,059 Kohlensäure.

III. 0,677 Grm. ungebleichtes Wachs gaben 0,515 Wasser und 1,986 Kohlensäure.

IV. 0,949 Grm. derselben Substanz gaben 1,143 Wasser und 2,801 Kohlensäure.

V. 0,747 Grm. einer Substanz, welche von einer vollkommen weissen Scheibe genommen war, in welcher weder Honig noch Larven gewesen waren, bei 64° wie das vorige schmelzbar, gaben 0,905 Wasser und 2,197 Kohlensäure.

Auf Procente berechnet, geben diese Zahlen:

	Gebleichtes Wachs.		Ungebleichtes Wachs.		
	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	79,27	79,20	80,00	80,48	80,20
Wasserstoff	13,22	13,15	13,36	13,36	13,44
Sauerstoff	7,51	7,65	6,64	6,16	6,36
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Gerhardt betrachtet das Wachs wie ein stearinsaures Aldehyd und stellt diese Substanz durch folgende Formel dar:

C_{38} =	2850,0	80,85
H_{38} =	475,0	13,47
O_2 =	200,0	5,67
	3525,0	99,99.

Ich will in diesem Augenblicke die Genauigkeit dieser Formel nicht weiter besprechen, sie scheint indessen nicht gut mit den Resultaten der Analyse zu stimmen.

Das Cerin aus dem gebleichten Wachse enthält eben so weniger Kohle und mehr Sauerstoff, wie das Cerin aus dem nicht gebleichten Wachse. Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,755 Grm. Cerin aus gebleichtem Wachs gaben 0,898 Wasser und 2,190 Kohlensäure.

II. 0,728 Grm. Cerin aus nicht gebleichtem Wachs gaben 0,893 Wasser und 2,150 Kohlensäure.

III. 0,725 Grm. derselben Substanz gaben 0,870 Wasser und 2,133 Kohlensäure.

IV. 0,799 Grm. derselben Substanz gaben 0,960 Wasser.

Dieses beträgt in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	79,10	80,53	80,23	—
Wasserstoff	13,20	13,61	13,31	13,34
Sauerstoff	7,70	5,86	6,46	—

Das Myricin des gebleichten und ungebleichten Wachses hat genau dieselbe Zusammensetzung; dieses geht aus den folgenden Analysen hervor:

I. 0,732 Grm. Myricin aus gebleichtem Wachs gaben 0,872 Wasser und 2,155 Kohlensäure.

II. 0,618 Grm. Myricin aus nicht gebleichtem Wachs gaben 0,742 Wasser und 1,817 Kohlensäure.

III. 0,747 Grm. derselben Substanz gaben 0,898 Wasser und 2,199 Kohlensäure.

Dieses beträgt in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,28	80,18	80,28
Wasserstoff	13,22	13,33	13,34
Sauerstoff	6,50	6,49	6,38.

Die folgenden Versuche wurden allein mit nicht gebleichtem Wachse angestellt.

Ich habe bisher von zwei Substanzen gesprochen, dem Cerin und dem Myricin, es findet sich aber im Wachse noch eine dritte, die ich einstweilen *Ceroleïn* nenne.

Man erhält diese Substanz, wenn man Wachs mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Cerin auflöst; dieses scheidet sich dann beim Erkalten in Gestalt kleiner, sehr feiner Nadeln aus; durch Filtriren der alkoholischen Flüssigkeit erhält man das Ceroleïn.

Diese Substanz ist sehr weich, schmilzt bei 28,5°, ist sehr löslich in Weingeist und kaltem Aether und reagirt sauer auf Lakmuspapier; das Wachs hält 4—5 Proc. davon.

Die Analyse des Ceroleïns gab folgende Resultate:

0,418 Grm. Substanz gaben 0,471 Wasser und 1,207 Kohlensäure.

In Procenten:

Kohlenstoff	78,74
Wasserstoff	12,51
Sauerstoff	8,75
	100,00.

Cerinsäure.

Wenn man das Wachs mit Kalilauge behandelt, so erhält man eine Seife, aus welcher man durch Zersetzung mit Salzsäure eine fette Säure erhält, welcher ich den Namen *Cerinsäure* gebe.

Diese Säure ist weiss, krystallisirbar, schmilzt bei 65°, ist sehr wenig in Weingeist und Aether löslich, selbst in der Hitze; am leichtesten löst sie sich in absolutem Weingeist.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,693 Grm. Substanz gaben 0,858 Wasser und 2,026 Kohlensäure.

II. 0,504 Grm. gaben 0,623 Wasser und 1,475 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	79,72	79,81
Wasserstoff	13,74	13,72
Sauerstoff	6,54	6,47
	100,00	100,00.

Myricinsäure.

So nenne ich diejenige Säure, die man erhält, wenn man das Myricin auf dieselbe Weise behandelt wie Cerin; die Myricinsäure hat fast dieselben Eigenschaften wie die Cerinsäure, aber ihr Schmelzpunct ist bei 60,5 und die Analyse derselben gab von:

I. 0,599 Grm. Substanz 0,711 Wasser und 1,710 Kohlensäure.

II. 0,505 Grm. Substanz 0,599 Wasser und 1,439 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,85	77,71
Wasserstoff	13,17	13,17
Sauerstoff	8,98	9,12
	100,00	100,00.

Lässt man Salpetersäure auf Wachs einwirken, so erhält man eine Reihe von Säuren, welche denen analog sind, welche Laurent aus den fetten Oelen erhielt. Diese Umwandlungen sind von Gerhardt angedeutet; Ronalds zeigte, dass Bernsteinsäure das Endresultat der Oxydation sei.

Chinesisches Wachs.

In China kommt ein Wachs im Handel vor, welches im Aeussern dem Wallrath ähnlich ist, es ist krystallisirt und ausnehmend weiss.

Diese Substanz ist vegetabilischen Ursprungs (*Rhus succedaneum*), hat einen viel höhern Schmelzpunct als das Bienenwachs; es schmilzt erst bei 82,5°.

Es ist sehr wenig löslich in Weingeist und siedendem Aether, aber Steinöl löst es leicht.

Das Destillationsproduct davon ist weiss, hat aber nicht mehr dieselbe Zusammensetzung als vor der Destillation.

Wenn man es mit Kalilauge kocht, so verwandelt es sich ganz und gar in eine lösliche Seife, auch verbindet es sich mit Baryt.

Glycerin konnte ich daraus nicht erhalten, als ich es mit Bleioxyd behandelte; zwei mit diesem Wachse angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,885 Grm. Substanz gaben 1,047 Wasser und 2,616 Kohlensäure.

II. 0,449 Grm. Substanz gaben 0,546 Wasser und 1,329 Kohlensäure.

Auf Procente berechnet:

	I.	II.
Kohlenstoff	80,60	80,71
Wasserstoff	13,13	13,49
Sauerstoff	6,27	5,80.

Berechnet man diese Zahlen nach der folgenden Formel:

$$C_{72}\,H_{72}\,O_4,$$

so erhält man:

C_{72}	=	5400,0	80,59
H_{72}	=	900,0	13,42
O_4	=	400,0	5,97
		6700,0	99,99,

welche Resultate sehr gut mit der Analyse stimmen.

Sinesinsäure.

Wenn man das chinesische Wachs mit Kalikalk behandelt, so erhält man, wie aus dem Bienenwachs, eine weisse krystallisirte Säure. Sie ist eine eigenthümliche Säure, für welche ich zur Erinnerung ihres Ursprungs obigen Namen vorschlage. Sie schmilzt bei 80° und gab bei der Analyse:

I. 0,376 Grm. gaben 0,440 Wasser und 1,077 Kohlensäure.
II. 0,346 Grm. gaben 0,412 Wasser, 0,996 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	78,11	78,49
Wasserstoff	12,99	13,21
Sauerstoff	8,90	8,30.

Diese Zahlen entsprechen der folgenden Formel:

$$C_{72} H_{72} O_6.$$

Hiernach berechnet, hat man:

C_{72}	=	5400,0	78,26
H_{72}	=	900,0	13,04
O_6	=	600,0	8,69
		6900,0	99,99.

Durch den oxydirenden Einfluss der Salpetersäure scheinen dieselben Producte zu entstehen, welche man dadurch aus dem Bienenwachs erhält.

Palmenwachs.

Das Palmenwachs kommt von *Ceroxylon andicola*, einer Palme, welche sich sehr häufig in Neu-Granada findet.

Boussingault, welcher dieses Land besucht hat, giebt folgende Auskunft über die Art und Weise, wie man es gewinnt. Die Indianer verschaffen sich dieses Wachs, indem sie die Epidermis dieser Palme abstreifen; diese abgestreiften Rinden werden

mit Wasser gekocht; das Wachs schwimmt auf dem Wasser, ohne zu schmelzen, es ist nur erweicht, und die Unreinigkeiten, welche es einschliesst, setzen sich ab; zu dieser Substanz fügt man häufig eine kleine Quantität Talg, um es weniger zerbrechlich zu machen und um daraus Wachskuchen und Lichter zu machen.

Ich verdanke der Güte des Hrn. Goudot eine Quantität dieses Wachses, welches er selbst gesammelt hat. Im rohen Zustande ist diese Substanz von grau-weisser Farbe und grob pulverförmig. Um es zu reinigen, habe ich es eine Zeit lang in Wasser gekocht, darauf wiederholt mit grossen Quantitäten von siedendem Weingeist behandelt, um davon das Harz, womit es vermengt ist, zu trennen. Das Wachs selbst ist wenig löslich in siedendem Weingeist und schlägt sich beim Erkalten daraus nieder.

Das so erhaltene, von allem Harze freie Wachs ist gelblichweiss und schmilzt bei 70°. Die Analyse dieser Substanz gab mir folgende Resultate:

0,483 Grm. Substanz gaben 0,579 Wasser und 1,430 Kohlensäure.

In Procenten:

Kohlenstoff	80,48	80,73
Wasserstoff	13,29	13,30
Sauerstoff	6,23	5,97
	100,00	100,00.

Myrica-Wachs.

Man erhält dieses Wachs, indem man die Beeren mehrerer Gattungen Myrica, unter andern der *Myrica cerifera*, eines Baumes, welcher in Louisiana und dem gemässigten Indien gemein ist, sieden lässt.

Nach Boussingault geben diese Beeren 25 Procent Wachs und ein einziger Strauch kann jährlich 12 — 15 Kilogramme Früchte hervorbringen.

Das rohe Wachs ist grün und brüchig; nach Chevreul ist es verseifbar und giebt Stearinsäure, Margarinsäure, Oleïnsäure, so wie Glycerin.

Von Hrn. Goudot erhielt ich auch eine Probe von Myrica-Wachs; ich reinigte es sorgfältig durch Behandlung mit warmem Wasser und kaltem Weingeist.

Nach dieser Reinigung ist es gelbgrün, sein Schmelzpunct ist bei 47,5° und die Analyse dieses Wachses gab folgende Resultate:

0,421 Grm. Substanz gaben 0,458 Wasser und 1,146 Kohlensäure.

Dieses beträgt in Procenten:

Kohlenstoff	74,23
Wasserstoff	12,07
Sauerstoff	13,70
	100,00.

Wachs der Carnauba-Palme.

Dieses Wachs wird von einer Palme producirt, welche häufig im nördlichen Brasilien wächst, vorzugsweise in der Provinz Ceara.

Es bildet einen dünnen Ueberzug auf der Oberfläche der Blätter, und um es zu gewinnen, schneidet man die Blätter ab, trocknet sie im Schatten, wodurch sich bald Schuppen von einem wirklichen Wachs ablösen, welche dann geschmolzen und zur Fabrication von Lichtern angewandt werden.

Das Wachs der Carnauba-Palme ist löslich in siedendem Weingeist und in Aether, beim Erkalten scheidet es sich als eine krystallinische Masse aus, es schmilzt bei 83,5°, ist sehr zerbrechlich und lässt sich leicht zu Pulver reiben.

Die Analyse dieses Wachses gab folgende Resultate:

I. 0,433 Grm. gaben 0,510 Wasser und 1,276 Kohlensäure.

II. 0,485 Substanz gaben 0,571 Wasser, 1,428 Kohlensäure.

III. 0,396 Substanz gaben 0,466 Wasser.

In Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,36	80,29	—
Wasserstoff	13,07	13,07	13,06
Sauerstoff	6,57	6,64	—

Ich verdanke es der Güte des Hrn. Dumas, dass ich diese Substanzen, so wie die drei folgenden, habe untersuchen können.

Ocuba-Wachs.

Das Ocuba-Wachs kommt von einem Strauche, welcher häufig in der Provinz Para vorkommt, auch in dem französischen Guyana wird er gefunden.

Hr. Adolf Brogniart glaubt, dass eine der drei folgenden Arten dieses Wachs hervorbringe:

Myristica ocoba, Humboldt und Bonplandt.

Myristica officinalis, Martius.

Myristica sebifera, Swartz (*Viola sebifera*, Aublet).

Nach der Beschreibung des Hrn. Sigaud wächst dieser Strauch in moorigem Boden; er trägt eine Frucht von der Grösse und Gestalt einer Flintenkugel, sie hat einen Kern, welcher mit einer dicken, carminrothen Schale bedeckt ist, welche an Wasser eine herrliche purpurrothe Farbe abgiebt.

Um das Wachs zu gewinnen, schält man die Kerne, macht sie zu Brei und kocht sie mit Wasser, wodurch das Wachs auf die Oberfläche steigt.

Man gewinnt aus 16 Kilogrammen Früchte 3 Kilogramme Wachs, welches man in diesem Lande zur Fabrication von Lichtern anwendet.

Das Wachs hat eine gelblich-weisse Farbe, ist in siedendem Weingeist löslich und schmilzt bei 36,5°.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,476 Grm. Substanz gaben 0,489 Wasser und 1,290 Kohlensäure.

II. 0,498 Grm. Substanz gaben 0,507 Wasser und 1,353 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	73,90	74,09
Wasserstoff	11,40	11,30
Sauerstoff	14,70	14,61
	100,00	100,00.

Bicuhyba - Wachs.

Hr. Adolf Brogniart glaubt, dass dieses Wachs von der *Myristica bicuhyba* (Schott) herkomme.

Ich konnte mir keine Auskunft, wie man dieses Wachs gewinnt, verschaffen; es ist mir wahrscheinlich, dass man es auf ähnliche Weise wie das Ocuba-Wachs erhält.

Die zur Untersuchung bestimmte Probe erhielt ich von Hrn. Sigaud, welcher dieselbe an die Academie der Wissenschaften zu Paris geschickt hatte.

Das Wachs ist von gelblich-weisser Farbe, ist in siedendem Weingeist löslich und schmilzt bei 35°.

Zwei Analysen dieser Substanz gaben folgende Resultate:

I. 0,418 Grm. gaben 0,436 Wasser und 1,140 Kohlensäure

II. 0,485 Grm. Substanz gaben 0,487 Wasser und 1,323 Kohlensäure.

Diess giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,37	74,39
Wasserstoff	11,10	11,13
Sauerstoff	14,53	14,48
	100,00	100,00.

Zuckerrohr-Wachs (Cerosin).

Man erhält aus der abgerissenen Rinde des Zuckerrohrs, vorzüglich von der violetten Art, eine wachsartige Substanz, die Avequin *Cerosin* nennt.

Es stellt sich in Form eines weissen Staubes dar, welcher die Rinde bedeckt.

Im reinen Zustande ist es weiss und krystallisirbar, es schmilzt bei 82°, ist in kaltem Weingeist unlöslich, in siedendem löst es sich leicht; in siedendem Aether ist es schwer und in kaltem ganz unlöslich, es ist hart und lässt sich leicht zu Pulver bringen.

Nach Avequin liefert ein Hectare des violetten Rohres ungefähr 100 Kilogramme Wachs.

Dumas, welcher diese Substanz zuerst analysirte, giebt für ihre Zusammensetzung folgende Formel:

$$C_{48}\, H_{50}\, O_2.$$

Darnach hat man:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{48} =	3600,0	81,4	81,4	81,2	81,0
H_{50} =	625,0	14,1	14,2	14,2	14,0
O_2 =	200,0	4,5	4,4	4,6	5,0
	4425,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Dumas liess mich seine Analysen wiederholen und gab mir dazu eine Probe *Cerosin*, die er selbst gereinigt hatte, einen Theil *derselben Substanz*, welche er zu seinen Analysen verwandt hatte.

Drei mit dieser Substanz angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

I. 1,019 Grm. Substanz gaben 1,251 Wasser und 3,041 Kohlensäure.

II. 0,457 Grm. Substanz gaben 0,564 Wasser und 1,367 Kohlensäure.

III. 0,397 Grm. Substanz gaben 0,488 Wasser und 1,190 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	81,38	81,57	81,74
Wasserstoff	13,63	13,70	13,64
Sauerstoff	4,99	4,73	4,62
	100,00	100,00	100,00.

Wie man sieht, geben meine Analysen etwas weniger Wasserstoff als die von Dumas, aber seine Analysen waren nach der alten Methode angestellt, durch Verbrennung mit feinem, mithin hygroskopischem Kupferoxyd. Ausserdem stimmen diese Analysen sehr gut mit einer später nach der neuern Methode von Dumas angestellten Analyse.

Berechnet man diese Zusammensetzung nach folgender Formel:

$$C_{48} H_{48} O_2,$$

so erhält man:

C_{48} =	3600,0	81,82
H_{48} =	600,0	13,63
O_2 =	200,0	4,55
	4400,0	100,00.

Dieses Resultat stimmt sehr gut mit den Analysen überein.

Der Güte des Hrn. Goudot verdanke ich noch folgende wachsartige Substanz, über deren Ursprung und Gewinnung er folgende Auskunft giebt.

Man erhält dieses Wachs unter dem Namen *cire des Andaquies* durch Tauschhandel mit den freien Indianern, welche das weite, von dem Orinocco und Amazonenstrom durchschnittene Gebiet im Westen der Cordilleras von Neu-Granada bewohnen.

Ich habe Gelegenheit gehabt, diese Substanz in den Ebenen von Ober-Orinocco und dem obern Gebiet des Magdalenenflusses

zu sehen; sie ist dort bekannt unter dem Namen *cera de los Andaquies* und vertritt zum Theil die Stelle des Bienenwachses, indem man sie zur Bereitung der Wachskerzen, welche beim Gottesdienst gebraucht werden, verwendet; das europäische Wachs fehlt zum Theil, theils ist es sehr theuer.

Vorzüglich sind es die Indianer des kleinen Stammes Tamas, welche an den Ufern des Rio-Caqueta wohnen, welche sich damit beschäftigen, dieses Wachs einzusammeln; nach der Aussage der Leute, welche sich mit diesem Handel befassen, ist es das Product eines kleinen Insectes *Aveja* (so nennen die Spanier überhaupt die honigtragenden Insecten), welches auf einem und demselben Baume eine Menge kleiner Stöcke anlegt, welche nicht mehr als 100—250 Grammen gelben Wachses liefern.

Nach der Reinigung dieser Substanz findet man ihren Schmelzpunct bei 77° und ihr specifisches Gewicht = 0,917 bei 0°.

Zwei mit diesem Wachs angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0,673 Grm. Substanz gaben 0,825 Wasser und 2,015 Kohlensäure.

II. 0,620 Grm. Substanz gaben 0,745 Wasser und 1,857 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,65	81,67
Wasserstoff	13,61	13,50
Sauerstoff	4,74	4,83
	100,00	100,00.

Dieses Wachs enthält, wie das Bienenwachs, drei verschiedene Substanzen, die man mit Hülfe von siedendem Weingeist trennen kann.

Die Operation ist genau dieselbe als die, welche man zur Trennung des Cerins, Myricins und Ceroleïns befolgt. Man kocht das Wachs mit dem 15—16fachen Gewicht Weingeist; beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch, man bringt sie auf ein Filter und benutzt die durchgelaufene Flüssigkeit von Neuem zur Auflösung derselben Substanz. Diese Operation setzt man unter fortwährender Verminderung des Weingeistes so lange fort, bis derselbe fast nichts mehr auflöst. Auf diese Weise erreichte ich

auch beim Bienenwachs die Trennung der ersten beiden Substanzen am besten; man erhält das Cerin und Myricin constant mit ihren eigenthümlichen Schmelzpuncten.

Um die dritte Substanz zu erhalten, hat man nur nöthig, den Weingeist abzudampfen, worin sie auch in der Kälte leicht löslich ist.

Die in diesem Wachs gefundenen Substanzen sind die folgenden:

Palmenwachs	50	(ungefähr)
Cerosin	45	—
ölartige Materie	5	—
	100.	

Diese Wachsart ist mithin, wenn wir von der öligen Substanz, die ich noch nicht analysirt habe, absehen, ein Gemenge von Cerosin und Palmenwachs, das in thierphysiologischer Hinsicht gewiss von grossem Interesse ist. Ich will indess zunächst die völlige Identität dieser Substanzen mit den vorhin analysirten beweisen.

Es ist bereits angegeben, dass der Schmelzpunct des Cerosins aus dieser Wachsart bei 82° sei, genau wie bei dem Cerosin aus dem Zuckerrohr.

Drei mit dieser Substanz angestellte Analysen gaben die folgenden Resultate:

I. 0,490 Grm. Substanz gaben 0,609 Wasser und 1,464 Kohlensäure.

II. 0,335 Grm. Substanz gaben 0,414 Wasser und 1,003 Kohlensäure.

III. 0,503 Grm. Substanz gaben 0,620 Wasser und 1,504 Kohlensäure.

Dieses beträgt in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	81,48	81,65	81,55
Wasserstoff	13,79	13,72	13,68
Sauerstoff	4,73	4,63	4,78
	100,00	100,00	100,00.

Dieses ist genau die Zusammensetzung des Cerosins aus dem *Zuckerrohr.*

Was die zweite Substanz anbetrifft, so schmilzt sie wie das Palmenwachs bei 72°; die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,477 Grm. Substanz gaben 0,573 Wasser und 1,415 Kohlensäure.

II. 0,409 Grm. Substanz gaben 0,495 Wasser und 1,217 Kohlensäure.

III. 0,328 Grm. Substanz gaben 0,397 Wasser und 0,972 Kohlensäure.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,89	81,14	80,81
Wasserstoff	13,31	13,43	13,43
Sauerstoff	5,78	5,43	5,76.

Diese Zahlen, so wie die der vorigen Analysen, lassen keinen Zweifel über die Identität dieser beiden Substanzen mit dem Cerosin und dem Palmenwachs.

Bis jetzt habe ich nur einige Versuche über das Cerosin gemacht; meine Zeit erlaubte es mir nicht, auch das Palmenwachs genauer zu studiren.

Cerosinsäure.

Mit diesem Namen bezeichne ich die Säure, welche man bei Behandlung des Cerosins mit Kalikalk erhält.

Das Cerosin wurde mit Kalikalk gut gemischt, darauf in einem kleinen, mit einem Gasleitungsrohr versehenen Kolben mit Hülfe eines Metallbades auf 250° erhitzt; es entwickelt sich eine grosse Menge eines Gases, welches für reines Wasserstoffgas erkannt wurde.

Nach Beendigung der Gasentwickelung bleibt in dem Kolben eine völlig weisse Substanz, welche man mit Wasser und Salzsäure auskocht; nachdem man die fette Säure getrennt hat, wäscht man sie wiederholt mit heissem Wasser, und um sie von einem Rückhalt etwa unzersetzten Cerosins zu befreien, stellt man eine Barytseife daraus dar, welche nach dem Abdampfen bis zur Trockne so lange mit kochendem Weingeist behandelt wird, bis dieser nichts mehr daraus auflöst.

Man behandelt sie hierauf wieder mit heissem Wasser und Salzsäure und löst sie noch einmal in rectificirtem Steinöl.

Die filtrirte und bei 140° abgedampfte Flüssigkeit hinterliess eine weisse, krystallisirte, in Weingeist und siedendem Aether wenig lösliche Substanz, deren Schmelzpunct bei 93,5° war.

Die Analyse dieser Substanz gab nun folgende Resultate:

I. 0,370 Grm. Substanz gaben 0,445 Wasser und 1,087 Kohlensäure.

II. 0,313 Grm. Substanz gaben 0,379 Wasser und 0,920 Kohlensäure.

III. 0,249 Grm. Substanz gaben 0,731 Kohlensäure.

Diese Zahlen betragen in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	80,11	80,15	80,06
Wasserstoff	13,35	13,44	—
Sauerstoff	6,34	6,41	—

Diese Resultate entsprechen der folgenden Formel:

$$C_{48}\,H_{48}\,O_3.$$

Man hat darnach:

C_{48}	= 3600,0	80,00
H_{48}	= 600,0	13,33
O_3	= 300,0	6,67
	4500,0	100,00.

Die folgende Gleichung giebt über diese Reaction auf einfache Weise Rechenschaft:

$$C_{48}\,H_{48}\,O_2 + H\,O = C_{48}\,H_{48}\,O_3 + H.$$

Diese Formel verdiente in Folge der geringen Anzahl an Sauerstoffäquivalenten weitere Bestätigung, denn es giebt wenig Analogien unter den organischen Säuren.

Weiter konnte ich die Versuche über diesen Gegenstand leider nicht ausführen, da der Mangel an Substanz mich daran hinderte. Alles, was ich hinzufügen kann, ist, dass das Cerosin sich mit Schwefelsäure verbindet und dass diese gepaarte Säure mit Baryt eine leicht lösliche Verbindung eingeht.

Die vorigen Versuche führen nun noch auf einige physiologische Fragen, womit ich diese Abhandlung beschliessen werde.

Es handelt sich darum, ob das Wachs ein wirkliches Secretionsproduct des thierischen Organismus sei, oder ob es vegetabilischen Ursprungs sei, eine Frage, welche die ausgezeichnetsten Entomologen *schon lange beschäftigt* hat.

Die Bienen sammeln ihre tägliche Nahrung von Pflanzen, und die grosse Quantität Wachs, welche wir in dem Pflanzenreich finden, musste die Beobachter auf den Gedanken führen, dass die Insecten, durch die Natur der Bereitung des Wachses überhoben, dasselbe nur zu sammeln hätten, indem es das Pflanzenreich bereits fertig gebildet, liefert.

Swammerdam, Maraldi und Réaumur haben in der That diese Meinung angenommen, Huber dagegen ist durch seine Ernährungsversuche der Bienen durch Honig oder Zucker zu dem Schluss gekommen, dass die Bienen das Wachs producirten; Gundelach, welcher in neuerer Zeit die Versuche von Huber wiederholte, ist zu denselben Resultaten gelangt; aber die Schlüsse von Huber und Gundelach lassen immer einige Einwürfe zu und es haben auch Berzelius, Thénard und andere Chemiker dieselben nur bedingungsweise aufgenommen.

Dumas und Milne Edwards haben die Versuche von Huber so weit wie möglich vervollständigt, indem sie die Beobachtungen obiger Naturforscher chemisch verfolgten. Dumas und Milne Edwards arbeiteten über 5 verschiedene Schwärme; der erste Versuch bestand darin, die Bienen mit Zucker zu ernähren, was nach Huber durchaus ungünstig sein soll; in der That starb der ganze Schwarm, ohne Wachs zu produciren.

Bei 4 andern Versuchen wurden die Bienen mit Honig ernährt; von diesen vier Schwärmen starben drei, ohne auch nur eine einzige Wachszelle producirt zu haben, der vierte hingegen hatte eine gewisse Quantität Wachs geliefert, was sich ohne eine wirkliche, thierische Secretion nicht erklären liess. Dumas und Milne Edwards machten ihre Versuche bekannt, um die Zweifel, welche über die Schlüsse Huber's erhoben waren, zu beseitigen, glaubten indessen nicht, dass ein einziger Versuch der Art die Sache entscheiden könne; sie schliessen ihre Abhandlung mit folgenden Worten: „Sobald es die Jahreszeit uns erlaubt, werden wir diese Versuche in grösserer Anzahl anstellen."

Die Versuche, die in diesem Jahre wiederholt werden sollten, sind durch eine Reise, welche Milne Edwards unternahm, auf spätere Zeit aufgeschoben.

Bei dem jetzigen Zustande der Dinge und der Delicatesse der *Versuche bleibt* hierbei noch Manches zu wünschen übrig.

Die in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen sind folgende:

1) Dass es eine grosse Anzahl vegetabilischer Wachsarten giebt, welche sowohl in ihrer Zusammensetzung, wie in ihren äussern Eigenschaften dem Bienenwachs mehr oder weniger gleichkommen.

2) Dass die unter dem Namen *cire des Andaquies* bekannte Substanz ein Gemenge zweier vegetabilischer Wachsarten sei, Palmenwachs und Cerosin.

Hiernach glaube ich nicht, dass man das Wachs als eine thierische Secretion betrachten kann, und bei seinen Vorlesungen in der *Ecole de médecine* äusserte Dumas selbst, dass das Studium der letztern Wachsart manche auf das Bienenwachs bezügliche Zweifel gehoben habe.

In der That scheint es mir viel natürlicher, dass die Bienen, von welchen jene Wachsart herrührt, einfacher Weise dasselbe sammeln, während die Annahme, dass diese Bienen ein Gemenge von Palmenwachs und Zuckerrohrwachs secerniren, nicht wohl einzusehen ist.

Es ist nun noch zu untersuchen, ob die in unserm Klima vorkommenden Wachsarten dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunct haben wie das Cerin und Myricin; ich werde diesen interessanten Gegenstand nach meiner Rückkehr nach Paris wieder aufnehmen.

XXIII.

Beitrag zur Kenntniss des Bienenwachses.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Revue scientifique*, *No.* 58. 1844.)

Lewy hat vor einiger Zeit in den *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, *T. XVI*, *p.* 675, einen Auszug seiner Arbeit über das Bienenwachs bekannt gemacht, worin er zu dem Schluss gekommen ist, dass die Bestandtheile desselben sich von denen der *gewöhnlichen Fette nur durch* eine höhere oder niedere Oxy-

dation unterscheiden. Nach diesem Chemiker kann sich das Wachs in Stearinsäure verwandeln, indem es einfacher Weise Sauerstoff aufnimmt.

Es schien mir interessant, diese Verhältnisse auch auf andere Weise zu bestätigen; ich untersuchte die Producte der trocknen Destillation des Wachses, so wie die der Einwirkung von Salpetersäure. Bevor ich meine Resultate mittheile, muss ich bemerken, dass ich die von Lewy über das Wachs und die Stearinsäure aufgestellten Formeln nicht für richtig halte. Bei Betrachtung der zahlreichen Analysen, welche über diesen letzten Körper gemacht sind, scheint es mir ausgemacht zu sein, dass seine Formel $C_{19} H_{38} O_2$ sein müsse, wodurch derselbe der Margarinsäure, Aethalsäure, Myristicinsäure, Buttersäure und Essigsäure analog wird.

Folgendes sind die Analysen, worauf sich diese Formel stützt:

Stearinsäure.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
Chevreul	76,4	12,4
Redtenbacher	76,5	13,0
	75,4	12,8
	75,9	13,1
	75,8	13,0
	75,6	13,0
	75,6	12,6
	75,8	12,8
Stenhouse	75,8	12,7
	75,6	12,8
	75,9	12,9
Erdmann	76,3	12,8
	76,7	12,8
	76,5	12,8
Lewy	76,73	12,86
	77,03	12,81
	76,71	12,74.

Die obige Formel erfordert:

Kohlenstoff	76,5
Wasserstoff	12,8.

Hiernach wird die Formel des Cerins $C_{19} H_{38} O$ analog dem Wallrath und dem Aldehyd, und die Umwandlung des Cerins durch Kali lässt sich folgendermaassen ausdrücken:

$$C_{19} H_{38} O + (KH) O = C_{19} (H_{37} K) O_2 + H_2.$$

Folgendes sind die von Lewy erhaltenen und mit dieser Formel verglichenen Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	80,8	80,53	80,23
Wasserstoff	13,4	13,61	13,30
Sauerstoff	5,8	5,86	6,47.

Hiernach wäre das Cerin in der That das Aldehyd der Stearinsäure, das Myricin entspräche dem Metaldehyd oder Aethaldehyd. Man wird ferner sehen, dass diese Formeln genau mit den Zersetzungsproducten des Wachses übereinstimmen.

Trockne Destillation des Wachses.

Bei der trocknen Destillation des Wachses habe ich im Allgemeinen dieselben Erscheinungen beobachtet, welche Ettling bereits beschrieben hat. Es verdichtet sich in der Vorlage eine weisse körnige und feste Masse, welche in einem flüssigen Oele schwimmt, und es entwickelt sich während der ganzen Dauer der Operation ein Gemenge von Kohlensäure und ölbildendem Gas. Die verdichteten Körper bestehen aus einer fetten Säure, einem festen und mehreren flüssigen Kohlenwasserstoffen. Diese Producte werden immer mehr unrein, je mehr sich die Operation ihrem Ende nähert, und wenn das Wachs anfängt, sich zu verkohlen, so erhält man mitunter eine feste, röthliche Masse. Unterbricht man die Operation, so bemerkt man, dass zuerst die fette Säure, dann der feste Kohlenwasserstoff und zuletzt überhaupt die flüssigen Kohlenwasserstoffe übergehen. Destillirt man sehr rasch, so bleibt fast gar kein Rückstand von Kohle.

Die ersten Portionen der Destillation des Wachses lassen sich fast vollständig verseifen, es schwimmen nur einige Partikeln des festen Kohlenwasserstoffes in der Flüssigkeit. Durch Zersetzung dieser Seife durch Salzsäure erhält man eine vollkommen weisse fette Säure. Nach demsie ein- oder zweimal aus mit etwas Weingeist versetztem Aether krystallisirt war, hatte sie ihren Schmelzpunct genau bei 60°; beim Erkalten erstarrte sie zu einer strahligen Masse.

0,302 Grm. der vorher geschmolzenen Säure gaben 0,832 Kohlensäure und 0,350 Wasser, oder in Procenten:

Kohlenstoff	75,1
Wasserstoff	12,8
Sauerstoff	12,1
	100,0.

Die Formel $C_{17}\ H_{34}\ O_2$ der Margarinsäure erfordert:

C_{17} =	1275,0	75,6
H_{34} =	212,5	12,6
O_2 =	200,0	11,8
	1687,5	100,0.

Dieses ist also wirklich Margarinsäure, so wie es von den Herren Boudet und Boissenot, so wie von Hrn. Ettling vermuthet war. Man weiss, dass die Stearinsäure sich unter denselben Umständen in Margarinsäure verwandelt.

Der feste Kohlenwasserstoff, der diese bei der Destillation des Wachses begleitet, ist Paraffin, was aus den Versuchen von Ettling hervorgeht. Dieser Körper, den ich als dem Sumpfgas homolog betrachte, enthält nach den neuern Versuchen von Lewy $C_{20}\ H_{42}$ oder $C_{24}\ H_{50}$. Um unter diesen beiden Formeln zu entscheiden, kann man sich, wie ich glaube, auf den Siedepunct des Paraffins stützen. Lewy hat den Siedepunct desselben zwischen 370—380° gefunden; diese Angabe scheint mir etwas zu niedrig, wie es mit den meisten Bestimmungen der Art der Fall ist, wenn sie nicht mit besondern Vorsichtsmaassregeln angestellt werden. Vergleicht man aber den Siedepunct (160°) des Terpentinöls ($C_{10}\ H_{16}$) damit, so findet man den den beiden Formeln $C_{20}\ H_{42}$ und $C_{24}\ H_{50}$ entsprechenden mit Benutzung der beiden Factoren 7,5 und + 35,5 für $C_{20}\ H_{42}$ bei 320° und für $C_{24}\ H_{50}$ bei 402°. Man sieht, dass die Formel $C_{24}\ H_{50}$ am besten für den Siedepunct des Paraffins passt.

Diese Formel stellt diesen Kohlenwasserstoff mit dem Cerosin $C_{24}\ H_{50}\ O$, wenn man dasselbe wie einen Alkohol betrachtet, in das Verhältniss des Sumpfgases zum Holzgeist.

Ich gehe nun zu den öligen Kohlenwasserstoffen über. Behandelt man die ölartigen Portionen der Destillation des Wachses mit Kalilauge, so nimmt diese noch viel Margarinsäure auf, die vorher sauern Producte sind nach dieser Behandlung neutral,

destilliren bei der Rectification leicht und hinterlassen einen Rückstand, welcher erst bei sehr verstärktem Feuer überdestillirt; der Rückstand wird beim Erkalten fest und ist noch Paraffin. Es ist schwer, das Oel durch eine einzige Rectification farblos zu erhalten, es ist gewöhnlich gelb oder grünlich, man erhält es aber leicht farblos, wenn man es nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit Kalium destillirt. Wenn gleich dieses farblose Oel, zu welcher Zeit der Destillation man es auch gesammelt habe, stets dasselbe Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff giebt, so ist es dennoch nicht ein einziger Stoff. Es ist ein Gemenge zweier oder mehrerer isomerer und homologer Kohlenwasserstoffe, denn es fängt bei 160 oder 180° an zu sieden, der Siedepunct steigt allmählig auf 200—220° oder noch höher, je nachdem man bei der Destillation des Wachses eine höhere oder niedere Temperatur angewandt hatte. Ettling's Product war viel flüchtiger, es siedete bei 130°.

Ein Oel der Art, dessen Siedepunct sich schnell auf 212° steigerte, wo er constant wurde, gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,376 Grm. gaben 1,177 Kohlensäure und 0,495 Wasser, oder in Procenten:

Kohlenstoff	85,4
Wasserstoff	14,6
	100,0.

Das Verhältniss $C\,H_2$ erfordert:

C	75	85,7
H_2	12,5	14,3
	87,5	100,0.

Zwei andere Proben, welche bei verschiedenen Temperaturen kochten, gaben dieselben Resultate.

Folgendes sind die Resultate der Bestimmung der Dampfdichte des vorigen Oels:

Uebergewicht des Ballons	0,714 Grm.
Temperatur der Luft	24°
Barometerstand	756,5 Mm.
Temperatur des Dampfes	278°
Inhalt des Ballons	296,5 Cb.C.
zurückgebliebene Luft	4,5 Cb.C.

Diese Zahlen entsprechen einer Dichtigkeit von 5,52.

Die vorhergehende Analyse gab das Verhältniss $C:H = 1:2$. Diese Dichtigkeit entspricht genau der Formel $C_{12}H_{24}$, denn sie giebt:

$$\frac{\begin{array}{r} C_{12} = 9,912 \\ H_{24} = 1,656 \\ \hline 11,568 \end{array}}{2} = 5,78.$$

Die gefundene Dichtigkeit ist etwas niedriger als die berechnete, aber es erklärt sich dieses leicht, wenn man berücksichtigt, dass das untersuchte Product noch ein Gemenge verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe von verschiedener Dichtigkeit war.

Ich wollte hiermit nur die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe, die dem ölbildenden Gase isomer sind, lenken, und die mir denselben homolog zu sein scheinen, d. h. dass sie für gewisse, einbasische und der Essigsäure homologe Säuren das Verhältniss des ölbildenden Gases zur Essigsäure darbieten.

Ich habe einen Versuch angestellt, welcher die Homologie der öligen Kohlenwasserstoffe aus dem Wachs mit dem ölbildenden Gase darzuthun scheint. Bekanntlich verbindet sich das ölbildende Gas mit dem Chlor zu dem ölartigen Körper $C_2H_4 + Cl_2$, und wenn man ein Gemenge mehrerer homologer Kohlenwasserstoffe der Art (z. B. C_6H_{12}, $C_{10}H_{20}$, $C_{12}H_{24}$, etc.) hat, so erhält man auch jenem Oele homologe Körper ($C_6H_{12} + Cl_2$, $C_{10}H_{20} + Cl_2$, $C_{12}H_{24} + Cl_2$, etc.), d. h. das Chlor nimmt keinen Wasserstoff daraus hinweg und das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoff bleibt immer 1 : 2. Ich liess nun in ein Gemenge dieser ölartigen Körper einen Strom von Chlorgas streichen; die Masse erhitzte sich bedeutend, es entwickelten sich nur wenig salzsaure Dämpfe und das Chlor wurde in grosser Menge absorbirt; nach beendigter Operation trieb ich den Ueberschuss des Chlors durch trockne Kohlensäure aus, das Product war ein wenig gelblich, klar, hatte den eigenthümlichen Geruch der chlorhaltigen Körper und rauchte nicht an der Luft. Es war schwerer als Wasser und fing beim Erhitzen auf 60—80° an zu schmelzen, wobei sich viel Salzsäure entwickelte.

Folgendes sind die Resultate der Analyse:

0,387 gaben 0,47 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

Dieses beträgt in Procenten:

Kohlenstoff	31,50
Wasserstoff	5,39
Chlor	63,11
	100,00.

Diese Zahlen geben für das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff 1 : 2, welches mithin unverändert geblieben ist.

Ich will mich für jetzt nicht weiter bei dieser Frage aufhalten, indem ich nächstens in einer besondern Arbeit über die ganze Reihe der mit den ölbildenden Gasen homologen Kohlenwasserstoffe zurückkommen werde.

Bei der trocknen Destillation des Talgs erhält man dasselbe Gemenge von Kohlenwasserstoffen wie beim Wachs; ich habe ein Gemenge der Art, welches mindestens zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe enthielt, analysirt; nachdem es rectificirt, über Chlorcalcium getrocknet und von Neuem über Kalium destillirt war, kochte es bei 190°. Dieser Punct stieg dann allmählig, die letzten Portionen kochten bei 240°; es roch anders als die erstern, deren Geruch angenehmer war.

Folgendes sind die analytischen Resultate dieses Oels:

0,386 gaben 1,205 Kohlensäure und 0,508 Wasser.

Oder in Procenten:

Kohlenstoff	85,0
Wasserstoff	14,6.

Dieses ist die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Wachse erhalten wurden.

Die Zusammensetzung der Destillationsproducte des Wachses steht mit der Formel, welche ich für diese Substanz angenommen habe, im Einklang; das erste Product, die *Margarinsäure*, giebt für den Kohlenstoff und Wasserstoff dasselbe Verhältniss 1 : 2 wie das Wachs. Da diese Säure aber zwei Aequivalente Sauerstoff enthält und das Wachs nur ein einziges, so geht daraus hervor, dass mindestens 2 Aequivalente Wachs nöthig sind, um ein Aequivalent Margarinsäure zu bilden:

$$2\, C_{19}\, H_{38}\, O = C_{17}\, H_{34}\, O_2 + C_{21}\, H_{42}.$$

Da sich nun dabei auch Kohlensäure entwickelt, so sieht man, dass der in dem Wachs enthaltene Wasserstoff entweder frei werden, oder anderseits gebunden werden muss, wodurch dann bei der trocknen Destillation des Wachses ein Körper entstehen muss, welcher mehr Wasserstoff enthält und dem Verhältniss 1 : 2 nicht mehr entsprechen kann.

Dieser Körper ist das Paraffin:

$$2\, C_{19} H_{38} O = C\, O_2 + C_{24} H_{50} + C_{13} H_{26}.$$

Für jedes Aequivalent Kohlensäure bildet sich mithin ein Aequivalent Paraffin. Sämmtliche Producte lassen sich folgendermaassen darstellen:

Wachs. Margarinsäure. Kohlensäure. Paraffin.

$$4\, C_{19} H_{38} O = C_{17} H_{34} O_2 + C\, O_2 + C_{24} H_{50} + C_{34} H_{68}.$$

Der Ausdruck $C_{34} H_{68}$ stellt die bei der Reaction entstandenen, mit den ölbildenden Gasen homologen Kohlenwasserstoffe dar. Der Versuch liefert alle diese Producte genau in den durch diese Gleichung ausgedrückten Verhältnissen.

Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Wachs.

Wenn man Wachs mit Salpetersäure kocht, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, welche sich bei der Einwirkung dieser Säure auf Stearinsäure oder andere fette Körper zeigen, es entwickeln sich viele salpetersaure Dämpfe, aber die Einwirkung ist nicht so heftig und plötzlich als wenn man z. B. Olivenöl mit Salpetersäure behandelt.

280 Grm. Wachs, welche zwei Stunden mit einem Litre gewöhnlicher Salpetersäure gekocht waren, hatten sich beim Erkalten in einen festen Kuchen verwandelt, welcher sich vollständig in einer heissen Auflösung von kohlensaurem Natron unter leichtem Aufbrausen auflöste. Beim Erkalten erstarrte das Ganze, die Seife war salbenartig und von gelber Farbe.

Nach vier und zwanzig Stunden langem Kochen hatte sich das Wachs vollständig in Salpetersäure aufgelöst, auf der Auflösung schwamm ein ölartiger Körper, welcher den Geruch von ranziger Butter besass und sich vollständig in Kali löste; es reagirte sauer und konnte nicht ohne Zersetzung destillirt werden und besass alle Eigenschaften, welche Laurent der Azoleïnsäure oder Oenanthylinsäure beigelegt hat. Die Bildung dieser Säure ist bekanntlich bei der Oxydation der Stearinsäure, Oleïnsäure und anderer fetter Körper beobachtet.

Ich kochte darauf Wachs mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure mehrere Tage lang, bis alle ölartigen Substanzen verschwunden waren; die ersten aus dieser Flüssigkeit erhaltenen Krystalle waren *Pimelinsäure*, wie die folgende Analyse beweist.

0,327 bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,623 Kohlensäure und 0,229 Wasser, oder:

Kohlenstoff	52,0
Wasserstoff	7,8.

Die Formel der Pimelinsäure erfordert:

C_7	= 525,0	52,5
H_{12}	= 75,0	7,5
O_4	= 400,0	40,0
	1000,0	100,0.

Die Mutterlaugen gaben eine hinreichende Menge halbkugelförmiger Warzen von *Adipinsäure*; diese waren aber gewiss mit *Lipinsäure* gemengt, denn die Analyse gab von:

0,420 Substanz 0,721 Kohlensäure und 0,249 Wasser.

Dieses beträgt in Procenten:

Kohlenstoff	46,8
Wasserstoff	6,6.

Die Formel der Adipinsäure erfordert:

Kohlenstoff	49,3
Wasserstoff	6,8.

Die Formel der Lipinsäure erfordert hingegen:

Kohlenstoff	46,1
Wasserstoff	4,6.

Ausserdem wurde diese letztere Säure nach dem Filtriren der Flüssigkeit beim Abdampfen derselben in nadelförmigen Krystallen erhalten.

Die letzten salpetersauren Mutterlaugen krystallisirten nicht mehr und wurden beim Zusatz von Wasser durch Ausscheidung ölartiger Azoleïnsäure getrübt.

Als ich endlich das Wachs mit Salpetersäure so lange kochte, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, erhielt ich schöne Krystalle von Bernsteinsäure. Diese Bildung derselben ist bereits von Ronalds beobachtet.

Man sieht hieraus, dass die durch Salpetersäure aus Wachs entstandenen Producte dieselben sind, welche man aus andern

Fetten erhält, und ihre Bildungsweise unterstützt die Formel, welche ich dem Bienenwachs beilege.

Diese zahlreichen Producte bilden sich keineswegs auf einmal, sie entstehen durch allmählige Verbrennung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes im Wachs; es fiel mir auf, dass ich keine Korksäure erhielt, aber es ist wahrscheinlich, dass ich die dazu nöthigen Bedingungen nicht traf, da Korksäure selbst durch Salpetersäure angegriffen wird.

Ich muss hier noch die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine Reaction lenken, die ich selbst aus Mangel an Substanz nicht weiter studiren konnte.

Wenn man Pimelinsäure mit Kalihydrat schmilzt, so entwikkelt sich zu Anfang viel Wasser, und dann bei einer etwas erhöhten Temperatur Wasserstoffgas, der Rückstand wird nur etwas gelblich und giebt bei der Destillation mit Schwefelsäure eine flüchtige Säure von dem übeln Geruch der Valeriansäure. Die gesammelte und mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silber gefällt und gab einen Niederschlag, der sich am Licht schnell schwärzte. Ein anderer Theil des Rückstandes, welcher allmählig mit Salpetersäure in der Weise gesättigt wurde, dass dieselbe nie überschüssig war, gab mit Chlorcalcium einen weisslichen, in Salpetersäure löslichen, in Essigsäure aber unlöslichen Niederschlag, welcher oxalsaurer Kalk war. Wenn die flüchtige Säure, wie ich voraussetze, Valeriansäure ist, so würde die Reaction folgende sein:

$$C_7 H_{12} O_4 + 2 H_2 O = C_5 H_{10} O_2 + C_2 H_2 O_4 + 2 H_2.$$

Die Korksäure, Adipinsäure und Azoleïnsäure verhalten sich eben so, das flüchtige Product der Fettsäure hatte den Geruch von ranziger Butter, fällte Silbersalze weiss und der Niederschlag schwärzte sich schon beim Kochen, er enthielt wahrscheinlich auch Ameisensäure.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Producte der trocknen Destillation des Wachses, so wie die der Salpetersäureeinwirkung, die Ansicht Lewy's über die Natur dieser Körper bestätigen; es sind in der That dieselben wie diejenigen, welche die übrigen fetten Körper liefern.

XXIV.

Ueber das Azobenzid und die Nitrobenzinsäure.

Von

Dr. **N. Zinin.**

(*Bulletin de St. Pétersbourg*, *Tom. IV. No.* 18. 19.)

Nachdem es sich herausgestellt hat, dass einige indifferente Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit der Untersalpetersäure bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes oder des Schwefelwasserstoffschwefelammoniums organische Basen geben können, die nach dem Gesetze, welches sich durch die Formel: $C_x H_y N_4 O_2$ giebt $C_x H_y N_2 H_4$, ausdrücken lässt, entstehen; so war es auch von Interesse, die Einwirkung desselben Reagens auf die Gruppe der organischen Azotüre $C_x H_y N_2$ zu studiren. Der erste von diesen Körpern, welcher einer solchen Untersuchung unterworfen wurde, ist das von Mitscherlich entdeckte Azobenzid.

Reines Azobenzid löst sich leicht in Alkohol, welcher mit Ammoniak gesättigt worden, zu einer pomeranzenrothen Flüssigkeit auf; diese entfärbt sich beim Sättigen mit Schwefelhydrogen nach und nach, wird zuletzt hellgelb und giebt beim Abkühlen eine grosse Menge weisser blättriger Krystalle, welche, wenn man das Ganze erhitzt, sich wieder in der Flüssigkeit lösen und diese dunkelbraun, fast schwarz färben. Beim Sieden scheidet sich aus der Auflösung eine bedeutende Quantität Schwefel in Pulverform aus, indem zugleich die braune Farbe verschwindet und in eine lichte röthlich-gelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird siedendheiss von dem Schwefel abgegossen und abgekühlt, wobei weissgelbliche, silberglänzende, blättrige Krystalle entstehen, welche aus federartig vereinten, dünnen Nadeln gebildet werden. — Die über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit ist pomeranzenroth gefärbt.

Die Krystalle werden mit der Zeit, wenn man sie auch in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt, intensiver gelb; mit der Loupe unterscheidet man mitunter einige kleine, orangerothe, nadelförmige Krystalle und eine geringe Anzahl gelber, matter Körnchen. Um den gelblichen Körper zu reinigen, löst man ihn in kochendem Weingeiste auf und setzt der heissen Auflösung so lange ziemlich verdünnte Schwefelsäure zu, bis nichts mehr *niedergeschlagen wird.* Den erhaltenen weissen, pulver-

förmigen Niederschlag, der in Weingeist und Wasser fast unlöslich ist, wäscht man gut mit Alkohol aus, bis der letztere ganz farblos durchläuft, und löst das weisse, seidenglänzende Pulver in verdünntem kochendem Ammoniak auf. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit bilden sich in derselben blendend weisse, silberglänzende Schüppchen; — man trennt sie von der Flüssigkeit und trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Jetzt hat man den Körper im Zustande der vollkommenen Reinheit; beim Aufbewahren, selbst an der Luft, verändert er sich nicht mehr; in kaltem Wasser ist er sehr wenig löslich, — in kochendem löst er sich in ziemlicher Menge, so dass die heiss gesättigte Auflösung beim Abkühlen zu einem festen Brei gesteht; in Weingeist ist er weit leichter löslich, in Aether noch leichter. Der Körper hat keinen Geruch; seine Auflösungen haben einen sehr starken, pfefferartig beissenden bitteralkalischen Geschmack. Bei 100°C. verändert er sich nicht, verliert aber etwas von seinem Glanze; bei 108° C. schmilzt er zu einer fast farblosen Flüssigkeit und erstarrt erst bei 112° C. zu einer weissen, in's Bräunliche spielenden, krystallinischen Masse; beim weiteren Erhitzen wird er braun und geräth in's Sieden, indem sich ein Theil zersetzt, ein anderer aber unverändert in Form einer Flüssigkeit, welche durch die harzigen Producte des zersetzten Theils braun gefärbt ist, übergeht; in der Retorte bleibt Kohle.

Dieser Körper ist eine neue organische Base, welche ich *Benzidin* zu nennen vorschlage: sie giebt mit Säuren weisse, schön krystallisirte, vollkommen beständige Salze, welche durch Ammoniak und andere Alkalien, so wie auch durch die kohlensauren Verbindungen derselben unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

Das sorgfältig durch Umkrystallisiren aus wässerigen Auflösungen gereinigte und bei 100° C. in einem Strome von trockener Luft entwässerte Benzidin wurde analysirt.

0,304 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,8675 Kohlensäure und 0,1806 Wasser; folglich 77,79 Proc. Kohlenstoff und 6,60 Proc. Wasserstoff.

0,308 Grm., mit Kupferoxyd, indem zugleich Bertholletsalz in das hintere Ende der Verbrennungsröhre gethan wurde, verbrannt, gaben 0,8817 Kohlensäure und 0,1860 Wasser; folglich 78,07 Proc. Kohlenstoff und 6,70 Proc. Wasserstoff.

0,3234 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd und mit Berthollet-salz verbrannt, gaben 0,9273 Kohlensäure und 0,1950 Wasser; folglich 78,20 Proc. Kohlenstoff und 6,69 Proc. Wasserstoff.

0,343 Grm., nach der Methode von Liebig analysirt, gaben 40 Cb.C. Stickstoff bei 0° C. und 0,76 Mm., folglich 14,78 Proc. Stickstoff.

0,401 Grm., nach der Methode von Will und Varr., gaben 0,9345 Platinsalmiak, folglich 14,79 Proc. Stickstoff.

Die einfachste Formel, welche diesen Analysen entspricht, ist $C_{12} H_{12} N_2$, denn man hat:

	Berechnet.		Gefunden.		
C_{12}	= 900,00	78,12	77,79	78,07	78,20
H_{12}	= 75,00	6,51	6,60	6,70	6,69
N_2	= 177,04	15,37		14,78	14,79
	1152,04	100,00.			

Das schwefelsaure Salz des Benzidins ist in kochendem Wasser und Weingeist fast vollkommen unlöslich, so dass eine Spur der Base in kalter, wässriger Auflösung durch Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Ist die Auflösung der Base oder ihrer Salze nicht sehr verdünnt, so entsteht auf Zusatz der Schwefelsäure ein pulverförmiger, glanzloser Niederschlag; ist sie aber sehr verdünnt, so erscheint der Niederschlag silberglänzend und besteht aus mikroskopischen Schüppchen. Concentrirte Schwefelsäure löst die trockene Base in der Kälte oder bei geringem Erwärmen mit gelblicher Farbe, die Auflösung bleibt flüssig beim Abkühlen und erstarrt, mit Wasser vermischt, zu einer weissen, breiartigen Masse. Setzt man aber nur sehr wenig Wasser zu der Auflösung, oder übergiesst man die Base mit einer Schwefelsäure, welche mehr Wasser enthält als nöthig ist, um das Hydrat derselben zu bilden, so bekommt man, doch nur beim Erwärmen, eine klare Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, welche, mit mehr Wasser übergossen, in das gewöhnliche schwefelsaure Salz übergeht und zu einem weissen Pulver zerfällt.

0,513 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,425 schwefelsauren Baryt, folglich 28,47 Proc. Schwefelsäure.

0,452 Grm., mit Kupferoxyd und Bertholletsalz verbrannt, gaben 0,8394 Kohlensäure und 0,2038 Wasser; folglich 50,64 Proc. Kohlenstoff und 5,00 Proc. Wasserstoff.

Diesen Analysen nach ist die Formel des Salzes:

$$C_{12}H_{14}N_2SO_3O = C_{12}H_{12}N_2 + SO_3 + H_2O.$$

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	= 900,00	50,97	50,64
H_{14}	= 87,50	4,95	5,00
N_2	= 177,04	—	—
SO_3	= 501,16	28,38	28,47
O	= 100,00	—	—
	1765,70.		

Mit der gewöhnlichen Phosphorsäure giebt die Base ein weisses Salz, welches beinahe eben so schwerlöslich ist wie das schwefelsaure. In verdünnten wässerigen Auflösungen der Base bilden sich auf Zusatz der Phosphorsäure kleine silberglänzende Schüppchen, in concentrirten aber wird ein Pulver niedergeschlagen, das wenig krystallinisch aussieht.

Das salzsaure Salz des Benzidins ist leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Aether; — aus wässrigen und alkoholischen Auflösungen krystallisirt es in weissen, silberglänzenden, dünnen, rhombischen Blättchen, die in trockenem und selbst in feuchtem Zustande unverändert bleiben; — in Berührung mit Aether, besonders an der Luft und bei der Gegenwart freier Säure, wird aber das Salz zersetzt, färbt sich schmuziggrün und verliert seine krystallinische Form. Bei 100° C. verändert es sich nicht.

0,342 Grm. des Salzes gaben 0,7038 Kohlensäure und 0,1736 Wasser; folglich 56,12 Proc. Kohlenstoff und 5,64 Wasserstoff.

0,510 Grm. gaben 0,564 Chlorsilber, folglich 27,28 Proc. Chlor.

Das Salz ist also nach der Formel zusammengesetzt:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	= 900,00	55,99	56,12
H_{14}	= 87,50	5,44	5,64
N_2	= 177,04	—	—
Cl_2	= 442,65	27,54	27,28
	1607,19.		

Platinchlorid giebt in weingeistigen und wässrigen Auflösungen des salzsauren Salzes einen gelben, glänzenden krystallinischen Niederschlag; dieser ist schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether; — mit Wasser kann er erwärmt, aber nicht gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; mit Alkohol geht er schnell, besonders beim Erwärmen, in ein dunkelviolettes Pulver über; mit Aether in Berührung, wird er noch schneller verändert. Um das Atomgewicht der Base zu controliren, habe ich dieses Platindoppelsalz analysirt.

0,333 Grm. des im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,110 Platin; das Atomgewicht der Base ist demnach 1159,78, was mit dem berechneten 1152,04 gut übereinstimmt.

Das Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, — krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen oder platten Nadeln.

In verdünnter Salpetersäure wird die Base beim Erwärmen leicht aufgelöst; — aus der abgekühlten Auflösung krystallisirt das salpetersaure Salz in dünnen, vierseitigen, rechtwinkligen Blättchen; — dieses Salz ist auch sehr beständig, — verändert sich nicht an der Luft und kann aus Wasser umkrystallisirt werden. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Base mit braunrother Farbe auf; beim Erhitzen entwickeln sich rothe Dämpfe der salpetrigen Säure und die Farbe der Auflösung wird heller; Wasser giebt in derselben einen rothbraunen, flockigen, in Alkohol schwer löslichen Niederschlag; die über ihm stehende, braungelbe Flüssigkeit wird von Ammoniak blutroth gefärbt und lässt, mit einem Ueberschusse dieses Alkali's vermischt, noch viel von dem braunen Niederschlage fallen.

Mit Oxalsäure bildet die Base ein weisses, in sehr kleinen, seidenglänzenden, zu kugel- und sternförmigen Gruppen radienartig vereinigten Nadeln, krystallisirtes Salz; es ist in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich, unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° C.

0,284 Grm. des Salzes gaben 0,640 Kohlensäure und 0,138 Wasser; folglich 61,46 Proc. Kohlenstoff und 5,39 Proc. Wasserstoff. Die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_4 = C_{12}H_{12}N_2 + C_2O_3 + H_2O$ verlangt *61,24 Proc. Kohlenstoff* und 5,10 Proc. Wasserstoff.

Das weinsaure Salz krystallisirt in ziemlich grossen, weissen, glänzenden Blättchen; — dem äusseren Ansehen nach ist es der Base sehr ähnlich, aber unvergleichlich leichter löslich in Wasser. Das essigsaure Salz bildet sich beim Auflösen der Base in kochender Essigsäure; es krystallisirt in dünnen, platten Nadeln oder in Blättchen, ist glänzend, weiss und leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das benzoësaure Salz in weissen, matten, kammartig verwachsenen Nadeln — ist weit löslicher in Wasser als die Base und Benzoësäure.

Die Base und ihre Salze, in wässrigen oder alkoholischen Auflösungen, werden von Chlor zersetzt; die Auflösung färbt sich manchmal vorübergehend indigblau, dann wird sie rothbraun, trübt sich und lässt eine beträchtliche Menge zinnoberrothen, unkrystallinischen Pulvers fallen, welches fast unlöslich in Wasser, in Alkohol aber löslich ist.

Die Bildung des Azobenzids ist bis jetzt unerklärt geblieben; man könnte vielleicht das Entziehen des Sauerstoffes von dem Nitrobenzide beim Uebergehen desselben in das Azobenzid der desoxydirenden Kraft des Alkohols bei Gegenwart des Aetzkali's zuschreiben; — dieses Uebergehen aber geschieht nicht unmittelbar und der Process ist nicht so einfach; denn die Entstehung des Azobenzids ist von der Bildung anderer Producte begleitet; es bleibt nämlich bei der Destillation der alkoholischen Auflösung des Nitrobenzids mit Aetzkali viel Kohle in der Retorte und in der Vorlage findet man mit dem Azobenzide noch eine nicht untersuchte, flüssige Substanz, welche nichts Anderes als Anilin ist; hierbei muss ich bemerken, dass es nicht als ein unwichtiges Nebenproduct betrachtet werden kann, da man dem Gewichte nach fast eben so viel von ihm als von dem Azobenzide erhält.

Um wo möglich die Erscheinung näher zu studiren, unternahm ich eine genauere Untersuchung der Producte der Einwirkung der Aetzkalitinctur auf Nitrobenzid. Diese Untersuchung hat ergeben, dass das Azobenzid nicht das unmittelbare Product der Einwirkung des Aetzkali's auf eine alkoholische Auflösung des Nitrobenzids ist.

Löst man 1 Vol. Nitrobenzid in 8 bis 10 Vol. starken Weingeistes auf und setzt zu der Auflösung ein dem Nitrobenzid ungefähr gleiches Gewicht trockenen, gepulverten Aetzkalihydrats hinzu, so färbt sich die gelbe Flüssigkeit dunkelbraunroth und

erwärmt sich bis zum Sieden. Man schüttelt das Gefäss gut um und erhitzt es, um das Sieden einige Minuten zu unterhalten; nach dem Erkalten bildet sich manchmal auf dem Boden des Gefässes eine Anhäufung nadelförmiger, gelblich-brauner Krystalle; die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen und destillirt, bis sie sich in zwei Schichten getrennt hat. Die obere ist eine dunkelbraune, ölartige Flüssigkeit; nach dem Abgiessen und Auswaschen mit Wasser, in welchem sie unlöslich ist, erstarrt sie nach einigen Stunden zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen; die untere Schicht ist eine wässrige Auflösung von Aetzkali, kohlensaurem Kali und einem braunen, in Weingeist fast unlöslichen Kalisalze.

Alle nadelförmigen, aus der ölartigen Flüssigkeit entstandenen und in der Auflösung des Nitrobenzids in Kalitinctur gebildeten Krystalle werden zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und in Alkohol umkrystallisirt; — sie sind auch jetzt noch braungelb gefärbt; — man kann sie, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether, ganz rein, schwefelgelb erhalten; schneller aber und mit geringerem Verluste können sie durch Chlor gereinigt werden. Löst man nämlich den einmal umkrystallisirten Körper in heissem Weingeiste auf und leitet einen Strom Chlorgas in diese Auflösung, so verschwindet schnell ihre braune Farbe und geht in eine lichtgelbe über. Aus der entfärbten Flüssigkeit krystallisirt der Körper in gelben, glänzenden, vierkantigen Nadeln; aus Aether, beim freiwilligen Verdunsten, bekommt man sie zolllang und über eine halbe Linie im Durchmesser. Drei Gewichtstheile von Nitrobenzid gaben ungefähr anderthalb Theile von dem ganz reinen Körper.

Die Krystalle sind von der Härte des Zuckers, leicht zerreiblich; sie haben keinen Geruch und keinen Geschmack, lösen sich leicht in Alkohol, noch leichter in Aether, in Wasser sind sie aber unlöslich. Dieser Körper, den ich seiner Zusammensetzung wegen *Azoxybenzid* zu nennen vorschlage, schmilzt bei 36° C. zu einer gelben, die Strahlen des Lichtes stark brechenden Flüssigkeit, welche beim gelindesten Abkühlen unter die angegebene Temperatur zu einer gelben, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Kalilauge und wässriges Ammoniak äussern keine Wirkung auf den Körper, aus *Kalitinctur und aus Alkohol*, welcher mit Ammoniak oder mit

Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, krystallisirt er auch unverändert heraus. In geschmolzenem Zustande, so wie auch in alkoholischen Auflösungen, widersteht er der Einwirkung des Chlors; gewöhnliche Salpetersäure wirkt schwach darauf, selbst beim Sieden, rauchende aber löst ihn leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit dunkelpomeranzenrother Farbe auf; die Auflösung erwärmt sich bald von selbst, entwickelt eine Menge von rothem Dampfe und gesteht beim Abkühlen von den sich bildenden kurzen, gelben Nadeln zu einer weichen Masse. Man lässt den flüssigen Theil derselben in einem durch Asbest verstopften Trichter abtröpfeln, breitet die nadelförmigen Krystalle zum Austrocknen auf einem porösen Ziegelstein aus und löst den trocknen Rückstand in kochendem Weingeist auf; er erfordert ein anhaltendes Sieden und verhältnissmässig viel Weingeist zum Auflösen. Beim Abkühlen erfüllt sich die Auflösung mit sehr dünnen, büschelartig vereinten, gelben, glanzlosen Nadeln. Wird die abgegossene alkoholische Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt in derselben ein eigenthümlicher Körper in Form von langen, ziemlich dicken, vierseitigen Prismen, welche in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Beide Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Azoxybenzid werden von derselben nicht mehr verändert; sie lösen sich leicht in rauchender Salpetersäure auf, können damit gekocht werden und scheiden sich doch mit allen ihren Eigenschaften aus der abgekühlten Auflösung ab.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Azoxybenzid beim gelinden Erwärmen mit dunkelgelblichrother Farbe auf; vermischt man diese Auflösung mit Wasser, so scheidet sich aus derselben nur wenig eines grünlich gefärbten Oels aus, welches bald krystallinisch erstarrt und nichts Anderes als das unveränderte Azoxybenzid, verunreinigt mit einem grünen, harzigen Körper, ist; die wässrige Flüssigkeit scheint eine besondere, mit einer Oxydationsstufe des Schwefels copulirte organische Säure zu enthalten.

Erhitzt man das geschmolzene Azoxybenzid bis zum Sieden, so färbt es sich grünlich-braun und entwickelt einen gelben Dampf, der sich zu einer bräunlich-rothen Flüssigkeit condensirt, welche in der abgekühlten Vorlage butterartig gesteht. Die letzte Portion des Destillats wird fest krystallinisch, das zuerst *Uebergegangene bleibt* aber flüssig; in der Retorte findet man eine

schwarze, kohlige, voluminöse Substanz. Durch eine wiederholte, vorsichtige Destillation kann man den flüssigen Theil der butterartigen Masse, als den flüchtigeren, leicht von dem festen trennen. Der auf diese Weise erhaltene, feste, krystallinische Körper ist das Azobenzid; um denselben von der anhängenden, ölartigen Flüssigkeit zu reinigen, muss man ihn zwischen Fliesspapier auspressen und in Alkohol umkrystallisiren.

Das zuerst bei der Destillation übergehende Liquidum ist bräunlich-roth gefärbt; es enthält noch Azobenzid in Auflösung, welches aber sehr leicht durch irgend eine wässrige, verdünnte Säure abgeschieden werden kann. Behandelt man nämlich das Liquidum mit einer hinreichenden Menge kochender verdünnter Schwefelsäure, so löst es sich schnell auf; — das in demselben aber aufgelöst gewesene Azobenzid schmilzt und sammelt sich auf dem Boden des Gefässes. Die abgegossene, wässrige Auflösung hat eine schwach gelbliche Farbe und erfüllt sich beim Abkühlen mit weissen, silberglänzenden Blättchen; durch wiederholtes Umkrystallisiren in Wasser erhält man sie vollkommen rein. Von Alkalien werden sie zersetzt und der flüssige Körper abgeschieden; bei der Destillation derselben mit Kalilauge geht ein farbloses Oel über, welches alle Eigenschaften des reinen Anilins besitzt. Die Analysen der schwefelsauren Verbindung und der ölartigen Flüssigkeit haben die Identität dieser Körper bewiesen.

0,301 Grm. der ölartigen Base gaben 0,8502 Kohlensäure und 0,2032 Wasser; folglich 77,03 Proc. Kohlenstoff und 7,50 Proc. Wasserstoff.

0,253 Grm. gaben 0,716 Kohlensäure und 0,1715 Wasser; folglich 77,18 Proc. Kohlenstoff und 7,53 Proc. Wasserstoff.

0,324 Grm. gaben 38,34 Cb.C. Stickstoff bei 0° C. und 0,76 Mm., folglich 15,00 Proc. Stickstoff.

Diese Analysen führen zu der Formel $C_{12}\ H_{14}\ N_2$, denn man hat:

$C_{12} = 900,00$	77,28	77,03	77,18
$H_{14} = 87,50$	7,51	7,50	7,53
$N_2 = 177,04$	15,21	15,00	15,00
1164,54	100,00.		

0,5578 Grm. der schwefelsauren Verbindung gaben 0,460 schwefelsauren Baryt, diess entspricht 28,34 Proc. Schwefel-

säure; die Formel $C_{12} H_{14} N_2 S O_3 H_2 O$ verlangt 28,18 Proc. Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung des Azoxybenzids kann, den folgenden Analysen nach, durch die Formel $C_{12} H_{10} N_2 O$ ausgedrückt werden.

0,295 Grm. des im luftleeren Raume über Schwefelsäure ausgetrockneten und mit Kupferoxyd und Bertholletsalz verbrannten Azoxybenzids gaben 0,785 Kohlensäure und 0,140 Wasser; folglich 72,57 Proc. Kohlenstoff und 5,27 Proc. Wasserstoff.

0,315 Grm. des Körpers gaben 0,840 Kohlensäure und 0,148 Wasser; folglich 72,72 Proc. Kohlenstoff und 5,25 Proc. Wasserstoff.

0,401 Grm. gaben 44,24 Cb. C. Stickstoff bei 0° C. und 0,76 Mm., folglich 13,99 Proc. Stickstoff.

Diess entspricht:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{12}	= 900,00	72,60	72,57	72,72
H_{10}	= 62,50	5,04	5,27	5,25
N_2	= 177,04	14,28	13,99	13,99
O	= 100,00	8,08	—	—
	1239,54	100,00.		

Der Formel nach sollte das Azoxybenzid sich aus dem Nitrobenzide bilden, indem von dem letztern 3 Aequivalente Sauerstoff weggenommen werden; wo aber dieser Sauerstoff bleibt, bin ich noch nicht im Stande zu entscheiden; — denn es ist mir nicht gelungen, unter den Producten der Einwirkung des Aetzkali's auf die alkoholische Auflösung des Nitrobenzids irgend eins der bekannten Oxydationsproducte des Alkohols nachzuweisen. Die 2 eigenthümlichen Körper, welche bei dieser Einwirkung entstehen, nämlich eine braune, in Wasser unlösliche, in Alkohol aber lösliche Säure, deren Kalisalz sich zu denselben Lösungsmitteln gerade umgekehrt verhält, ferner ein indifferentes, dunkelbraunes, in Alkohol und Wasser schwerlösliches Pulver, bilden sich nie in beträchtlicher Menge und bis jetzt habe ich sie nicht im Zustande der gehörigen Reinheit dargestellt, um sie der Analyse unterwerfen zu können. Ein Umstand ist aber von mir bemerkt worden, dass nämlich das Azobenzid nicht das directe Product *der Einwirkung* der Aetzkalitinctur auf das Nitrobenzid ist und

dass es sich gleichzeitig mit dem Anilin erst bei der trocknen Destillation des Azoxybenzids bildet.

Das Azobenzid löst sich leicht, auch bei gewöhnlicher Temperatur, in rauchender Salpetersäure; die pomeranzengelbe Auflösung färbt sich bald dunkelblutroth, erwärmt sich und gesteht, unter Entwickelung von rothem Dampfe, zu einem Brei von gelbrothen, nadelförmigen Krystallen, welche sich nur in grösserer Menge siedender Salpetersäure, jedoch schwer, auflösen. Man lässt den flüssigen Theil des Breies in einem durch Asbest verstopften Trichter abfliessen und trocknet den krystallinischen Rückstand auf einem Ziegelsteine. Durch Behandlung mit starkem Alkohol kann man diesen Rückstand in 2 verschiedene Körper trennen; der eine ist in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich, krystallisirt beim Abkühlen der Auflösung in feinen, kurzen, strohgelben, glanzlosen Nadeln; der andere löst sich sehr schwer und in geringer Menge auch nur in siedendem Weingeiste und in Aether; beim Erkalten der Auflösung krystallisirt er in kleinen, rhombischen Tafeln, welche eine schöne pomeranzenrothe Farbe und einen starken, beinahe metallischen Glanz besitzen. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte des Azobenzids und des Azoxybenzids werden in einem nächst folgenden Artikel genau angegeben.

Ich gehe nun zur Erörterung einer neuen, stickstoffhaltigen Säure über, welche sich aus dem nitrobenzinsauren Ammoniak bei der Einwirkung des Schwefelhydrogens bildet. Wird eine alkoholische, mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff gesättigte Auflösung der Nitrobenzinsäure gekocht, so nimmt sie erst eine dunkel-olivengrüne Farbe an, dann trübt sie sich, scheidet eine grosse Menge Schwefel aus und wird wieder klar und gelb. Um die vollständige Zersetzung der Nitrobenzinsäure zu bewerkstelligen, muss man die von dem Schwefel abgegossene Flüssigkeit mit dem alkoholischen Schwefelammonium, welches beim Sieden übergeht und in einer Vorlage aufgefangen wird, zusammengiessen, das Gemisch mit Schwefelhydrogen sättigen und einer neuen Destillation unterwerfen, und diese Operation zwei- oder dreimal wiederholen, bis kein Schwefel mehr ausgeschieden wird. Hierauf vermischt man die in der Retorte gebliebene, alkoholische Auflösung mit Wasser und kocht sie, um den Weingeit und den Schwefelwasserstoff so vollkommen wie möglich zu entfernen

und die Flüssigkeit fast bis zur Sirupsdicke zu concentriren. Diese concentrirte Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt und mit starker Essigsäure übersättigt; sie gesteht dabei zu einem dicken, gelblichen Brei; man lässt ihn auf einem Filter abtröpfeln, presst zwischen Fliesspapier gut aus, oder trocknet auf einem porösen Ziegelsteine, löst in destillirtem Wasser auf, entfärbt die Auflösung mit gut ausgewaschener Blutkohle, filtrirt kochend heiss und lässt erkalten. Es krystallisiren in derselben kleine, weisse Wärzchen oder Kügelchen, welche aus dünnen, kurzen, radienartig vereinigten Nadeln gebildet werden.

Diese Substanz ist eine azothaltige Säure, die ich, ihrer Zusammensetzung wegen, vorläufig *Benzaminsäure* zu nennen vorschlage. Sie löst sich sehr leicht und in grosser Quantität in siedendem Wasser auf und krystallisirt beim Abkühlen der concentrirten Auflösung unverändert heraus; in kaltem Wasser ist sie nicht so leicht löslich, in Weingeist aber und in Aether löst sie sich noch leichter als in heissem Wasser. Sie hat keinen Geruch, einen intensiv süssen, säuerlichen Geschmack. In allen Auflösungen wird sie mit der Zeit, besonders in Berührung mit der Luft, zersetzt und geht in eine braune, harzige Substanz über. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird sie, selbst beim Sieden, wenig angegriffen, rauchende aber löst sie mit blutrother Farbe auf; die Auflösung erwärmt sich, entwickelt beim Kochen eine Menge rother Dämpfe und färbt sich pomeranzengelb; von Wasser wird sie jetzt nicht gefällt; mit Ammoniak neutralisirt, giebt sie mit Bleisalzen einen ockergelben, mit Kupfersalzen einen grünlich gelben, mit Silbersalzen einen rothbraunen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure, bei der gewöhnlichen Temperatur, bildet die Benzaminsäure eine farblose Auflösung, welche beim Erhitzen blassgelb wird, sich aber auf Zusatz von Wasser entfärbt und nach dem Neutralisiren mit allen Kupferoxydsalzen einen malachitgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag giebt. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche oder in einer Retorte schmilzt die Säure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, bläht sich auf, stösst einen weissen, reizenden, dem Dampfe der Benzoësäure ähnlich riechenden Dampf aus und lässt eine voluminöse, leicht verbrennliche Kohle zurück; es sublimirt sich dabei ein Theil der unzersetzten Säure. In wässerigen und alkoholischen Auflösungen wird die Säure von Chlor leicht zersetzt und in eine

braunschwarze, harzige Substanz verwandelt, welche sich in Alkohol mit dunkelviolettrother Farbe auflöst, in Wasser aber unlöslich ist. Mit Metalloxyden geht diese Substanz schwerlösliche, salzartige Verbindungen ein.

Die Benzaminsäure hat eine stark saure Reaction, verbindet sich leicht mit Basen und hebt deren alkalische Reaction vollkommen auf; sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol sehr löslich und konnten nicht in krystallinischer Form dargestellt werden. Mit Bleioxyd scheint sie 3 verschiedene Salze zu bilden; das eine ist pulverförmig, fast unlöslich in Wasser, das andere ist schwerlöslich, krystallisirt in Nadeln, das dritte ist löslicher und krystallisirt in glänzenden Blättchen; alle drei Salze sind weiss. Mit Kupferoxyd giebt sie ein malachitgrünes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in stärkeren Säuren aber leicht lösliches Salz. Die Silbersalze geben in einer Auflösung von benzaminsaurem Ammoniak einen weissen, käseartigen Niederschlag, welcher sich bald in ein krystallinisches Pulver verwandelt. In siedendem Wasser wird dieses braunviolett gefärbt und verändert, aber nicht aufgelöst; in trockenem Zustande an der Luft erhitzt, schwärzt es sich, schmilzt, bläht sich auf, entwickelt einen reizenden Dampf und lässt eine poröse, kohlige Masse, welche leicht zu reinem Silber ausgebrannt werden kann, zurück.

Die Zusammensetzung der Benzaminsäure wurde durch die Analyse der reinen Säure und des Silbersalzes ausgemittelt.

0,286 Grm. der bei 100° C. in einem Strome trockener Luft entwässerten Säure, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,640 Kohlensäure und 0,133 Wasser; folglich 61,02 Proc. Kohlenstoff und 5,12 Proc. Wasserstoff.

0,302 Grm. der Säure, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,6765 Kohlensäure und 0,140 Wasser; folglich 61,09 Proc. Kohlenstoff und 5,14 Proc. Wasserstoff.

0,343 Grm. gaben, nach der Methode von Liebig, 27,08 Cb.C. Stickstoff bei 0° C. und 0,76 Mm.; folglich 10,01 Proc. Stickstoff.

Diese Analysen führen zu der folgenden Formel:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{14} =	1050,00	61,24	61,02	61,09
H_{14} =	87,50	5,10	5,12	5,14
N_2 =	177,04	10,32	10,01	10,01
O_4 =	400,00	23,34	—	—
	1714,54	100,00.		

Das Silbersalz wurde durch Fällen einer neutralen Auflösung von benzaminsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und analysirt:

0,439 Grm. des Salzes gaben 0,5493 Kohlensäure und 0,1048 Wasser; folglich 34,12 Proc. Kohlenstoff und 2,65 Proc. Wasserstoff.

0,454 Grm. des Salzes gaben 0,5693 Kohlensäure und 0,1040 Wasser; folglich 34,19 Proc. Kohlenstoff und 2,54 Proc. Wasserstoff.

0,238 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen 0,1048 Silber, folglich 44,03 Proc. Silber.

0,423 Grm. gaben 0,187 Silber, folglich 44,20 Proc. Silber.

0,543 Grm. gaben 0,2395 Silber, folglich 44,10 Proc. Silber.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also durch die Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4Ag$ ausgedrückt, denn man hat:

		Berechnet.	Gefunden.		
C_{14} =	1050,00	34,38	34,12	34,19	
H_{12} =	75,00	2,45	2,65	2,54	
N_2 =	177,04	—	—	—	
O_4 =	400,00	—	—	—	
Ag =	1351,60	44,26	44,10	44,20	44,03
	3053,64.				

Aus den angeführten Analysen ergiebt sich, dass die Benzaminsäure mit der Anthranilsäure gleich zusammengesetzt ist; man kann aber diese Körper nicht für identisch ansehen, da es mir bis jetzt nicht gelungen ist, in den Destillationsproducten der Benzaminsäure Anilin nachzuweisen.

Was die Bildung der Benzaminsäure anlangt, so kann man sich diese auf zwei verschiedene Weisen vorstellen; drückt man *nämlich mit Mulder* die Zusammensetzung der Nitrobenzinsäure

durch die rationelle Formel $C_{14} H_8 O_4 + N_2 O_3 + H_2 O$ aus, so findet man in unserer wasserhaltigen Säure dasselbe Radical $C_{14} H_8 O_4$ mit Ammoniak verbunden; man muss also annehmen, dass bei dem Uebergehen der ersteren Säure in die letztere das Aequivalent der salpetrigen Säure durch ein Aequivalent Wasser sich von der Verbindung trennt. Stellt man sich aber die Zusammensetzung der Nitrobenzinsäure durch die folgende rationelle Formel: $C_{14} H_8 O_3 + N_2 O_4 + H_2 O$ vor, so braucht man, um die Bildung der Benzaminsäure zu erklären, nur das Ersetzen des $N_2 O_4$ durch $N_2 H_4$, oder eigentlich des O_4 durch H_4, ohne das Austreten des Wassers, anzunehmen.

Die empirische Formel der Benzaminsäure und der Anthranilsäure ist auch der empirischen Formel des oxalsauren Benzidins gleich.

XXV.

Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Flechten.

Von

Dr. *G. Schnedermann* und Dr. *W. Knop.*

II. Abhandlung.

Es sind bereits im 31. Bd. S. 196 dies. Journ. die ersten Resultate einer Untersuchung über die Flechten aufgenommen, welche wir seit jener Zeit und während unseres Aufenthaltes zu Göttingen in Hrn. Prof. Wöhler's Laboratorium fortgesetzt haben. Der uns vorliegende Gegenstand zeigte sich bald von so grossem Umfange, dass wir die Erledigung desselben auf unbestimmte Zeit hinausgeschoben haben. Wir fanden uns dadurch genöthigt, unsere bisher erhaltenen Resultate in einer zweiten Abhandlung mitzutheilen, welche wir kürzlich in den Annalen der Chemie von Liebig und Wöhler bekannt gemacht haben. Wir theilen die darin enthaltenen Resultate hier im Auszuge als Fortsetzung oben citirter Abhandlung mit, um in der Folge unsere weiteren Untersuchungen daran anknüpfen zu können, die wir seit unserer beiderseitigen Versetzung nach Leipzig im Laboratorium des Herrn Professor Erd*mann fortsetzen.*

Der Plan unserer Untersuchung war in diesem Gebiete wesentlich von der grösseren oder geringeren Ausführbarkeit, hinreichendes Material für dieselbe herbeischaffen zu können, bedingt. Wir haben uns daher zunächst der *Cetraria islandica* zugewandt, welche Flechte wir am Brocken im frischen Zustande sammeln liessen.

Bei Anwendung 200 — 500facher Vergrösserung erkennt man in dieser Flechte drei verschiedene Organe, welche ihren blättrigen Thallus zusammensetzen und in drei auf einander folgenden Zellenschichten enthalten sind. Die äusserste Rindenschicht besteht aus äusserst feinen fadenförmigen Zellen, welche durch eine beträchtliche Ablagerung der Flechtenstärke als Intercellularsubstanz verbunden, unregelmässig durcheinander verwebt sind. Diese Schicht ist in allen jungen Pflanzentheilen weniger, in den älteren am meisten ausgebildet. Um die höchst feinen Zellen dieser Schicht erkennen zu können, ist es zweckmässig, die Schnitte mit concentrirter Salzsäure zu befeuchten, worin die Stärke auflöslich ist. Ringsum auf der inneren Fläche dieser Schicht treten grössere, ästige, mit Erhabenheiten an den Seiten versehene Zellen in einer zweiten Schicht hervor. Diese tragen an jenen Erhabenheiten die dritte Art von Zellen, welche kugelförmig sind und in einer äusseren farblosen Zellenmembrane eine zweite kleinere, mit grünem körnigem Inhalt gefüllte Zelle einschliessen. Diese Schicht ist in allen jungen Theilen der Flechte am meisten entwickelt, sie verschwindet mit dem zunehmenden Alter der Flechte und fehlt in den ältesten oft ganz, indem sie den mittleren Raum leer in Form einer beim Querschnitt sichtbaren Spalte zurücklassen.

Die Flechte ist an verschiedenen Theilen verschieden gefärbt. An den jüngeren Theilen erscheint sie oft im feuchten Zustande lebhaft grün, an den älteren silberweiss, alle Theile sind mehr oder weniger mit Braun durchzogen. Wir wollen in Bezug hierauf die einzelnen Zellenschichten mit ihren Bestandtheilen aufzählen.

1) *Die innere Schicht der kugeligen Zellen.* — Der einzige Körper, welchen wir diesen Zellen mit Sicherheit zuschreiben können, ist *das Grün der Flechten.* So weit wir die Eigenschaften dieses Körpers bis jetzt untersuchen konnten, müssen *wir annehmen*, dass er vom Chlorophyll verschieden ist. Wir

schlagen daher vor, ihn *Thallochlor* zu nennen. Dass er ausschliesslich in diesen Zellen vorkommt, zeigt sich ohne weiteres unter dem Mikroskope; im Uebrigen steht kein Mittel zu Gebote, die Zellen zu trennen, um ausfindig zu machen, ob sie ausserdem noch die anderen Stoffe der Flechten enthalten.

2) *Die Schicht der ästigen grösseren Zellen.* — Sie erscheinen stets farblos und lassen unter der stärksten Vergrösserung keinen Inhalt mit Sicherheit erkennen, wenn schon sie damit versehen sein mögen. Wir müssen sie für Träger und Ernährer der kugeligen Keimzellen halten. Sie finden sich mit den kugeligen Zellen übersäet in allen vegetativen Theilen, dagegen nackt und frei in die inneren und nun leeren Mittelräume der unteren und älteren Theile der Flechte hineinragend.

3) *Die äusserste und feinzellige Rindenschicht.* — Man erkennt, wie bereits oben bemerkt, unter dem Mikroskope nur die sogenannte *Moosstärke* als Intercellularsubstanz. Indessen ist es leicht zu beweisen, dass wenigstens die Cetrarsäure (das bisherige Cetrarin) ebenfalls in dieser Schicht enthalten sein muss. Diejenigen und älteren Theile der Flechte nämlich, welche im Inneren im Querdurchschnitt hohl erscheinen und in welchen man keine kugeligen Zellen findet, schmecken stark bitter und nehmen mit Ammoniak eine gelbe Farbe, die Farbe des cetrarsauren Ammoniaks, an.

Hiernach, und indem wir auf die Eigenschaften der unten beschriebenen Stoffe verweisen, möchten wir unsere Ansicht über die Ursache der Färbung dieser Flechte in Folgendem aussprechen:

An allen jungen und vegetativen Theilen erscheint die Flechte grün, weil hier die kugeligen Keimzellen mit Thallochlor gefüllt vorhanden sind. Sie erscheinen im nassen Zustande aus dem Grunde intensiver grün, weil die äusseren Schichten beim Aufweichen durchsichtiger werden. Diese grüne Farbe wird nun modificirt durch die in der darüber liegenden Rindenschicht befindliche weisse Cetrarsäure und den Körper, welcher unten mit C bezeichnet ist. Von dieser rührt die silberweisse Farbe der Flechte her, welche, wenn die Flechte trocken ist, die grüne Farbe der darunter liegenden Schicht verdeckt. Die Cetrarsäure ist *wenigstens grösstentheils im* freien Zustande und nicht als

Salz darin enthalten. Dieses folgt daraus, dass man durch Ausziehen der Flechte mit Weingeist Cetrarsäure und nicht cetrarsaure Salze erhält. Legt man die Flechte unter eine Glocke neben ein Schälchen mit Ammoniak, so färben sich alle weissen Stellen gelb, durch Bildung von gelbem cetrarsaurem Ammoniak, und dann feuchter Luft ausgesetzt, allmählig braun, eine Eigenschaft, die den alkalischen Salzen der Cetrarsäure und vorzüglich dem Ammoniaksalz eigen ist. Berücksichtigt man diese Verhältnisse, so ergiebt sich leicht, dass der Ammoniakgehalt der Atmosphäre, wenn auch noch so gering, nothwendig nach und nach dieselben Erscheinungen hervorbringen müsse, und dadurch erklärt sich die Entstehung der braunen Farbe. Im unteren Theile der Flechte sind die weissen und braunen Farben aus dem Grunde vorherrschend, weil hier die grünen Zellen allmählig verschwinden; letztere bedingen dagegen die vorherrschend grüne Farbe an den Spitzen, welche durch das braune Zersetzungsproduct der Cetrarsäure im feuchten und durchscheinenden Zustande *olivengrün*, und im *trocknen* oft ganz braun erscheinen.

Wir können noch hinzufügen, dass cetrarsaure Alkalien Eisenoxydsalze braunroth, im verdünnten Zustande blutroth, fällen. Legt man die mit Ammoniakgas behandelte Flechte in eine Lösung von Eisenchlorid, so färbt sich die Flechte dunkelbraunroth. Da nun die Asche der Flechte einen grossen Eisengehalt besitzt, so ist nicht unwahrscheinlich, dass das durch den Ammoniakgehalt der Luft gebildete cetrarsaure Ammoniak denselben Niederschlag in der Flechte bewirken kann. Auch zeigen die Pflanzen an der Basis oft blutrothe Flecken. Durch Versuche lässt sich dieses natürlicherweise nicht beweisen, weil die Asche von allen Theilen der Flechte Eisen enthält.

Eine weitere Verfolgung des Zusammenhanges unter den Vegetationsproducten dieser Flechte setzt zunächst das genauere chemische Studium ihrer Bestandtheile voraus. Das Folgende enthält unsere bis jetzt erhaltenen Resultate.

Für eine gewisse Classe von Körpern, welche die Flechten enthalten, hatten wir bereits früher die Bemerkung gemacht, dass deren Verbindungen mit Alkalien bei weitem leichter in Weingeist *löslich sind als* diese Körper selbst. Wir benutzten ein darauf

gestütztes Verfahren, um den bisher unter dem Namen Cetrarin bekannten bittern Stoff nebst den übrigen, unten beschriebenen Stoffen auszuziehen.

Zu dem Ende wurde die Flechte in einer Destillirblase mit Weingeist übergossen, dem auf jedes Pfund etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Loth kohlensaures Kali zugesetzt war, und das Ganze etwa eine Viertelstunde lang gekocht.

Hierauf seiht man die Flüssigkeit durch ein Tuch ab, verdünnt sie mit vielem Wasser und versetzt sie mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction. Man erhält dadurch einen reichlichen Niederschlag, den man auf einem leinenen Tuche sammelt. Er hat nach dem Trocknen eine graugrünliche Farbe, das Grün ist um so intensiver, je länger man die Flechte gekocht hat. Dieser so erhaltene rohe Niederschlag ist nun ein Gemenge von mindestens 4 verschiedenen Stoffen, deren vollständige Trennung sehr mühsam ist. Er enthält: 1) den grünen Farbstoff der kugeligen Keimzellen; 2) den bisher unter dem Namen Cetrarin bekannten bittern Bestandtheil; 3) eine neue fette Säure, für welche wir den Namen *Lichesterinsäure* vorschlagen, und 4) einen Körper, welchen wir vor der Hand mit dem Buchstaben C bezeichnen wollen.

Der zur Trennung dieser Stoffe eingeschlagene Weg ist aus folgender Uebersicht leicht zu verstehen. Das Grün der Flechte verbindet sich mit Basen, es löst sich nicht in sehr schwachem Weingeist; leicht dagegen in Aether. Es ist vom Chlorophyll verschieden, weshalb wir den Namen *Thallochlor* dafür vorschlagen. Die Lichesterinsäure löst sich in sehr schwachem kochendem Weingeist und in wässrigen Alkalien.

Das Cetrarin, welches wir in der Folge *Cetrarsäure* nennen, weil es sich bei näherer Untersuchung entschieden als eine Säure zeigte, löst sich in schwachem Weingeist sehr wenig, in kochendem starkem Weingeist beträchtlich, beim Erkalten krystallisirt es bis auf einen nicht bedeutenden Antheil heraus. Es bildet mit den Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, die sich, wenn sie nicht vor dem Zutritt des Sauerstoffes geschützt sind, äusserst schnell in gewisse braune Producte verwandeln. Der Körper C ist in Aether und kalten Lösungen der Alkalien unlöslich.

Man kocht nun, um diese Körper zu trennen, den ersten rohen Niederschlag mit *einem* Weingeist von 42 — 45 Procent. Dieser

löst wesentlich nur Lichesterinsäure nebst Spuren der übrigen Körper. Man reinigt diese Säure durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren aus schwachem Weingeist und Filtriren durch Thierkohle, nachdem man durch Behandeln mit einem ätherischen Oele, z. B. des mit Wasser destillirten Steinöls, die letzten Reste der Cetrarsäure und den Körper C abgeschieden hat. In ätherischen Oelen ist die Lichesterinsäure leicht löslich, sie bleibt nach deren Abdampfen im Wasserbade schon sehr rein zurück und kann dann durch Krystallisiren aus Weingeist blendend weiss erhalten werden.

Nachdem man diese Säure durch wiederholtes Kochen mit schwachem Weingeist entfernt hat, besteht der Rückstand noch aus dem grünen Farbstoff, der Cetrarsäure und dem Körper C. Man übergiesst ihn mit Aether, welchen man längere Zeit einwirken lässt. Dieser löst das Grün vollständig und nur wenig von den beiden übrigen Stoffen. Man wiederholt diese Behandlung, bis der Rückstand völlig weiss geworden ist.

Der nun noch zurückgebliebene Rückstand besteht aus Cetrarsäure und dem Körper C. Man behandelt ihn in einer lose verstopften Flasche mit einer verdünnten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, nachdem man ihn durch Kochen mit Thierkohle und Weingeist und Krystallisiren gereinigt hat. Dieses löst die Cetrarsäure und lässt den Körper C zurück. Man filtrirt und lässt die durchlaufende Flüssigkeit sogleich in eine Flasche fliessen, in welcher sich verdünnte Salzsäure befindet. Die blendend weiss gefällte Cetrarsäure wäscht man mit Wasser aus und löst sie wiederholt in Weingeist, bis man sie in blendend weissen Nadeln krystallisirt erhält. Der Körper C wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali und Wasser so lange gewaschen, bis er vollkommen geschmacklos geworden ist.

Mit grossem Vortheil kann man zu einer vorläufigen roheren Trennung dieser Stoffe auf folgende Weise verfahren. Man wäscht den ersten rohen Niederschlag mit einem Gemenge von Rosmarinöl und Weingeist so lange, bis der Rückstand sehr weiss geworden ist. Die durchgelaufene Flüssigkeit enthält die Lichesterinsäure und das Thallochlor. Der Rückstand ist Cetrarsäure und Körper C. Die weitere Behandlung ergiebt sich dann leicht *aus dem vorhin* Mitgetheilten.

I. *Thallochlor.*

Der Körper, von welchem die grüne Farbe der kugeligen Keimzellen herrührt, ist nach obiger Behandlung in dem Aetherauszuge enthalten und noch mit etwas Lichesterinsäure und viel Cetrarsäure gemengt. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in kochendem Weingeist, verdünnt mit kochendem Wasser, bis derselbe bis auf 42—45° geschwächt ist, und filtrirt sogleich. Dieses Verfahren muss sehr oft wiederholt werden, man entfernt dadurch die letzten Reste der fetten Säure. Der Rückstand wird in einem ätherischen Oele, z. B. in mit Wasser destillirtem Steinöl gelöst, wobei die Cetrarsäure und ein grosser Theil des durch die Behandlung in einen braunen Körper verwandelten grünen Stoffes zurückbleiben.

Nach dem Abdampfen im Wasserbade erhält man diesen Körper als eine schön grüne wachsartig klebende Substanz, welche den grünen Stoff und ein Fett enthält. Diese kann man durch Fällen mit einer weingeistigen Bleizuckerauflösung trennen, nachdem man sie in Weingeist aufgelöst hat. Das Thallochlor bildet mit dem Bleioxyd eine grüne unauflösliche Verbindung, die man nachher durch Salzsäure und Aether, oder durch Schwefelwasserstoff zersetzen kann. So wie man diesen Körper hiernach erhält, befindet er sich noch nicht ganz in einem zur Analyse geeigneten Zustande, auch erhält man stets nur sehr wenig davon. Im trocknen Zustande stellt er einen firnissglänzenden Ueberzug dar, der sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. In Salzsäure ist er fast unlöslich. Diese Mittheilungen mögen vor der Hand genügen, diesen Körper vom Chlorophyll zu unterscheiden.

II. *Cetrarsäure.*

Die Cetrarsäure, das frühere Cetrarin, bildet, auf die beschriebene Weise dargestellt, ein lockeres Gewebe glänzender haarfeiner Krystalle von blendend weisser Farbe, die unter dem Mikroskope als lange Nadeln erscheinen; beigemengte rundliche Massen deuten auf einen Gehalt an dem Körper C, geschoben vierseitige Tafeln geben gegenwärtige Lichesterinsäure zu erkennen. Die Cetrarsäure besitzt einen intensiv und rein bittern Geschmack, sie ist nicht flüchtig, auch nicht ohne Zersetzung schmelzbar. Im Wasser ist sie so gut wie unlöslich, damit gekochtes Wasser nimmt indess einen schwach bittern Geschmack

an. Von kochendem Alkohol wird sie in grosser Menge aufgelöst, und um so leichter, je stärker derselbe ist. Beim Erkalten krystallisirt sie grösstentheils heraus, und in kaltem Alkohol ist sie in der That schwer löslich.

Aether löst sie in geringer Menge, in fetten und ätherischen Oelen ist sie ganz unlöslich.

Die Cetrarsäure enthält keinen Stickstoff und verliert beim Trocknen bei 100° kein chemisch gebundenes Wasser. Sie gehört zu den sehr schwer verbrennlichen Substanzen; die Analysen wurden daher mit Sauerstoffgas ausgeführt und gaben die folgenden Resultate:

I. 0,334 Grm. gaben 0,737 Grm. Kohlensäure und 0,1395 Grm. Wasser.

II. 0,2405 Grm. gaben 0,529 Grm. Kohlensäure und 0,1005 Grm. Wasser.

III. 0,311 Grm. gaben 0,684 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der folgenden Formel und procentischen Zusammensetzung:

	Gefunden.			Ber.
	I.	II.	III.	
C_{34} = 2554,08	60,25	60,06	60,05	60,05
H_{16} = 199,68	4,63	4,64	4,71	4,69
O_{15} = 1500,00	35,12	35,30	35,24	35,26
Atomgewicht = 4253,76	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die hier für die Cetrarsäure aufgestellte Formel $C_{34} H_{16} O_{15}$, die mit dem Resultate der Analysen sehr wohl übereinstimmt, folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den unten angegebenen Analysen des Ammoniak- und des Bleisalzes. Wir werden zu ihrer weiteren Bestätigung noch einige Salzanalysen anstellen.

Cetrarsäure mit Alkalien. — Kaustische so wie kohlensaure Alkalien lösen die Cetrarsäure mit grösster Leichtigkeit auf. Durch Säuren wird sie daraus in weissen Flocken gefällt. Diese Auflösungen schmecken unerträglich bitter, weit mehr, wie es bei der freien Säure ihrer geringen Löslichkeit wegen der Fall sein kann. Frisch bereitet, sind sie rein und lebhaft gelb gefärbt, beim Stehen *an der Luft* aber nehmen sie bald eine bräunliche Farbe an,

die, namentlich in der Wärme, sehr bald dunkelbraun wird, wobei der bittere Geschmack in demselben Maasse sich vermindert und worauf Säuren einen schmuzig braunen Niederschlag hervorbringen.

Cetrarsaures Ammoniak. — Wässeriges Ammoniak löst die Cetrarsäure sehr leicht zu einer hochgelben, ausnehmend bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. An der Luft verändert sich diese Lösung noch weit rascher wie die Auflösung in Kali oder Natron. Die gelbe Farbe verwandelt sich in Braun, der bittere Geschmack vermindert sich, Säuren fällen ein bräunliches Pulver. Beim Abdampfen in der Wärme wird die Farbe dunkelbraun und zuletzt fast schwarz; sie hat dann den bittern Geschmack gänzlich verloren. Ganz eingetrocknet, lässt sie eine amorphe gesprungene Masse von glänzendem Bruche zurück, die in Wasser mit brauner Farbe wiederum löslich ist, mit Kali Ammoniak entwickelt und mit Säuren einen schwarzbraunen Niederschlag giebt. Auf diesem Wege kann man also kein Ammoniaksalz erhalten. Eher gelingt dieses dagegen bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak und Alkohol. Durch Kochen von Cetrarsäure mit festem kohlensaurem Ammoniak und starkem Alkohol und Filtriren erhält man eine gelbe Lösung, die bei raschem Einkochen in einem Kolben eine rothgelbe, nicht braune Flüssigkeit zurücklässt. Aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Pulver ab, welches unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint und woraus durch Säuren weisse Cetrarsäure abgeschieden wird. Die abgeschiedene Menge ist indess gering, der grösste Theil des Salzes bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, selbst wenn sie schon fast sirupartig geworden ist, und diese giebt nun mit Säuren einen bräunlichen Niederschlag, so dass also die Säure darin schon verändert ist. Um das Ammoniaksalz in reinem Zustande zu erhalten, ist es am besten, die Cetrarsäure mit trocknem Ammoniakgas zu behandeln.

Es wurde zu diesem Zwecke über 0,902 Grm. Cetrarsäure trocknes Ammoniakgas geleitet. Aus dem Apparate wurde die Luft vorher durch Wasserstoffgas, nach Beendigung der Operation das Ammoniakgas auch wiederum durch Wasserstoffgas und dieses durch trockne Luft ausgetrieben. Beim Hinzuströmen des Ammoniakgases färbt sich die Säure citronengelb und das Gas wird mit *lebhafter* Wärmeentwickelung aufgenommen. Die Ge-

wichtszunahme betrug 0,092 Grm. = 10,2 Proc. vom Gewicht der angewandten Säure. Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach = $2\,NH_3 + C_{34}H_{16}O_{15}$; nach dieser Formel berechnet, nehmen 100 Theile Cetrarsäure 10,08 Theile Ammoniak auf. Das aus dem Absorptionsapparate entfernte schön gelbe Salz besass einen schwachen Ammoniakgeruch; es wurde über concentrirte Schwefelsäure gestellt, bis dieser verschwunden war. Es löste sich dann im Wasser sehr leicht zu einer gelben neutral reagirenden Flüssigkeit auf. Durch Vermischen derselben mit essigsaurem Bleioxyd erhielten wir das

Cetrarsaure Bleioxyd. — Dasselbe bildet einen flockigen gelben Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist. Nach dem Trocknen bei 100° gaben von demselben:

I. 0,461 Grm. 0,613 Grm. Kohlensäure und 0,1155 Grm. Wasser.

II. 0,609 Grm. 0,3285 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
$\dot{P}b_2$ =	—	39,68	39,60
C_{34} =	36,31	—	36,27
H_{16} =	2,78	—	2,83
O_{15} =	—	—	21,30.

In der Alkohollösung der Cetrarsäure entsteht durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ebenfalls ein gelber Niederschlag, der aber keine constante Zusammensetzung hat, indem der Bleioxydgehalt darin von verschiedenen Bereitungen 44,4 und 38,7 Proc. betrug. Das cetrarsaure Silberoxyd bildet einen gelben Niederschlag, der sehr bald braun wird.

Die hier gegebenen Formeln sind diejenigen, die mit den Resultaten der Analysen am besten übereinstimmen. Nach denselben enthalten die cetrarsauren Salze 2 Aeq. Basis, und aus der Säure wird bei ihrer Verbindung mit Basen kein Wasser abgeschieden, ein Verhalten, welches sie u. a. mit Erdmann's Euxanthinsäure und mit der Usninsäure theilt, welcher letzteren sie ausserdem durch ihre grosse Zersetzbarkeit, bei Gegenwart von *Luft und Alkalien*, sich anschliesst.

III. *Lichesterinsäure.*

Der Name dieses neuen Körpers ist von λειχήν, Flechte, und στέαρ, Fett, abgeleitet, wegen ihres Vorkommens und ihrer Eigenschaften, durch welche sie sich den fetten Säuren zunächst anschliesst. Sie ist in reinem Zustande vollkommen weiss und bildet eine lockere, perlmutterglänzende, aus feinen Krystallblättchen bestehende Masse. Sie hat keinen Geruch, dagegen einen eigenthümlichen, ranzig-kratzenden, durchaus nicht bittern Geschmack. In Wasser ist sie ganz unlöslich, von Weingeist wird sie in reichlicher Menge aufgelöst, und in der Wärme selbst von einem sehr wässerigen Weingeist, aus dem sie dann beim Erkalten in kleinen, geschoben vierseitigen Tafeln fast ganz auskrystallisirt, oder bei grosser Concentration auch zum Theil in öligen Tropfen sich abscheidet. Beim Abscheiden aus stärkerem Alkohol und bei langsamem Verdunsten bildet sie kugelförmige Aggregate von Krystallen, die unter dem Mikroskope der phosphorsauren Ammoniaktalkerde in ihrer Form ähnlich sind. Durch Zusatz von Wasser wird die Säure aus der weingeistigen Auflösung in weissen Flocken gefällt. Von Aether, von ätherischen und fetten Oelen wird sie mit Leichtigkeit aufgelöst. Bei ungefähr 120° schmilzt sie zu einem klaren, meistens schwach gelblichen Liquidum, welches beim Erkalten wiederum krystallinisch erstarrt. Bei diesem Schmelzen findet kein Gewichtsverlust statt. Sie lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen.

Die Lichesterinsäure ist stickstofffrei. Die Verbrennungsanalysen, mit der geschmolzenen Säure und Anwendung von Sauerstoffgas angestellt, gaben von:

I. 0,366 Grm. 0,944 Grm. Kohlensäure und 0,332 Grm. Wasser.

II. 0,357 Grm. 0,921 Grm. Kohlensäure und 0,325 Grm. Wasser.

III. 0,3425 Grm. 0,884 Grm. Kohlensäure und 0,311 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben die nachstehende procentische Zusammensetzung, welcher wir die Formel der Säure, wie sie die folgenden Salzanalysen wahrscheinlich machen, hinzufügen.

	Gefunden.			Ber.
	I.	II.	III.	
$C_{29} = 2178,48$	70,42	70,44	70,47	70,49
$H_{25} = 312,00$	10,06	10,10	10,07	10,10
$O_6 = 600,00$	19,52	19,46	19,46	19,41
Atomgewicht = 3090,48				100,00.

Lichesterinsaure Salze. — Von den Alkalien wird die Lichesterinsäure mit grosser Leichtigkeit aufgelöst. Diese Auflösungen erleiden an der Luft keine merkliche Veränderung. Durch zugesetzte Säure wird die Lichesterinsäure in weissen Flocken wieder gefällt. Alle diese Auflösungen sind farblos und haben die Eigenschaft, beim Kochen stark zu schäumen. So wie die Lichesterinsäure mit den fetten Säuren, so haben ihre Salze mit den Seifen in ihrem Verhalten vieles gemein; ein Umstand, worauf der gewählte Name sich bezieht.

Lichesterinsaures Kali. — Wird die Säure in wässerigem kohlensaurem Kali aufgelöst und die Lösung durch Abdampfen stark concentrirt, so scheidet sich das Kalisalz in gelblichen, schleimigen, der Schmierseife ähnlichen Flocken aus, die in reinem Wasser sich leicht lösen, in der concentrirten alkalischen Flüssigkeit aber unlöslich sind. Wird die im Wasserbade ganz eingetrocknete Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrate beim Erkalten ein Theil des Salzes als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver ab, welches, an der Luft liegend, offenbar durch Aufnahme von Feuchtigkeit, alsbald in eine durchscheinende zusammenhängende Masse sich verwandelt. Durch Abdestilliren des Alkohols erhält man den grössten Theil des Salzes als eine sirupartige Masse, die im Wasser sich leicht auflöst. Die Auflösung besitzt einen seifenartigen, unangenehmen Geschmack und zeigt eine sehr schwach alkalische Reaction. Durch Vermischen derselben mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd erhielten wir das

Silbersalz. — Es bildet einen grauweissen, am Lichte nach und nach sich violett färbenden Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser erweicht und zusammenbackt. Möglichst rasch bei Lichtabschluss gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, bildet er eine grauliche Masse, die schon bei einer Temperatur

von 100° sich vollständig zersetzt, indem sie sich bräunt und einen ranzigen Geruch verbreitet. Die Analyse gab von 0,4385 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes 0,130 Grm. Silber = 31,84 Proc. Silberoxyd. Die Rechnung nach der Formel $\dot{A}g + C_{29} H_{24} O_5$ erfordert 32,77 Procent Silberoxyd.

Lichesterinsaures Natron. — Wird eine Lösung der Säure in wässerigem kohlensaurem Natron verdampft, die trockne Masse mit absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus der sich von dem Salze nichts absetzt, selbst wenn der grösste Theil des Alkohols abdestillirt wird. Durch Vermischen des Rückstandes mit etwas Wasser und weiteres Verdampfen erhält man einen farblosen Sirup, aus dem bei längerem Stehen ein Theil des Salzes als weisse körnige Masse sich absetzt. Sie hat einen ranzig-kratzenden Geschmack, reagirt nicht merklich alkalisch und löst sich in Wasser leicht wieder auf.

Lichesterinsaures Bleioxyd, durch Fällung des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten, bildet einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in der Wärme zusammenballt und beim Kochen der Flüssigkeit ganz wie Bleipflaster zu einer gelblichen, halbflüssigen, undurchsichtigen Masse erweicht, die zum Theil auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich erhebt. Nach dem Erkalten bildet es eine brüchige, zwischen den Fingern erweichende Masse, die bei 100° wiederum halbflüssig wird. Es scheint, dass er schon bei dieser Temperatur eine anfangende Zersetzung erleidet, denn es gelang nicht, beim Trocknen bei 100° sein Gewicht vollkommen constant zu erhalten, daher die Resultate der folgenden Analysen auch nur approximativ richtig sein können.

I. 0,667 Grm. Bleisalz gaben 0,291 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,5323 Grm. Bleisalz gaben 0,965 Grm. Kohlensäure und 0,3295 Grm. Wasser.

Dieses entspricht folgender Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
C_{29} =	—	49,50	49,82
H_{24} =	—	6,87	6,85
O_5 =	—	—	11,44
$\dot{P}b$ =	32,09	—	31,89.

Das Barytsalz, durch Fällung des Natronsalzes mit salpetersaurem Baryt dargestellt, bildet einen grauweissen Niederschlag, welcher im kochenden Wasser zusammenbackt. Beim Trocknen im Wasserbade wurde sein Gewicht vollkommen constant.

0,485 Grm. dieses Salzes gaben, im Platinschiffchen verbrannt, 0,9415 Grm. Kohlensäure, 0,329 Grm. Wasser und 0,1545 Grm. rückständigen kohlensauren Baryt, woraus sich folgende Zusammensetzung ergiebt:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{29} =	54,95	55,36
H_{24} =	7,53	7,61
O_5 =	—	12,71
$\dot{B}a$ =	24,76	24,32.

Die Richtigkeit der Formeln: $C_{29}\,H_{24}\,O_5 + \dot{H}$ für die Lichesterinsäure und $\dot{M} + C_{29}\,H_{24}\,O_5$ für ihre Salze scheint durch die hier mitgetheilten Analysen noch nicht ganz unzweifelhaft gemacht zu sein, weshalb wir binnen Kurzem noch einige Versuche hierüber anstellen wollen.

Lichesterinsaures Ammoniak. — Mit Ammoniak bildet die Lichesterinsäure eine krystallisirbare Verbindung; es ist uns indess bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe in hinreichend reinem und zur Analyse geeignetem Zustande zu erhalten. Wässeriges kaustisches Ammoniak löst die Säure in der Wärme leicht auf, man erhält eine farblose Flüssigkeit, die sich auch an der Luft nicht merklich färbt. Beim Erkalten trübt sich diese Lösung und verwandelt sich in eine weisse gallertartige Masse, die sich beim Ausgiessen gleich dem Eiweiss in lange Fäden zieht. Mit Hülfe des Mikroskops erkennt man leicht, dass diese Masse aus lauter langen und höchst feinen, durcheinander verwebten Krystallen besteht. Wegen der schleimigen Beschaffenheit der Masse geht das Filtriren sehr langsam; noch nach mehreren Tagen fin-

det man einen dicken Schleim auf dem Filter und die Masse legt sich so fest an dasselbe an, dass sie nicht ohne Verunreinigung mit Papierfasern davon zu trennen ist. Im trocknen Zustande ist sie übrigens weiss, seidenglänzend, in warmem Wasser wenig und nicht klar auflöslich, indem sie dabei Ammoniak verliert; leichtlöslich in warmem Ammoniak. Weitere Versuche zur Darstellung und Analyse dieser interessanten Verbindung behalten wir uns vor.

IV. *Der Körper C.*

Dieser Körper, der in ziemlicher Menge in der Flechte enthalten ist, bedarf noch fernerer Untersuchung, bevor man ihm einen Namen beilegen kann. Er besitzt sehr wenig interessante Eigenschaften. So wie wir ihn bis jetzt erhielten, ist er weiss oder schwach gelblich, geschmack- und geruchlos, nicht löslich in Wasser, Aether, Oelen, Alkalien und Säuren, schwer löslich in heissem Weingeist. Die letztere Lösung wird beim Erkalten trübe und schleimig, indem sich der grösste Theil abscheidet. Das Ausgeschiedene zeigt unter dem Mikroskope keine deutlich krystallinische Beschaffenheit. Der Körper C wird beim Erhitzen zerstört. Beim Verbrennen hinterliess er stets 0,2 bis 0,3 Proc. Asche; zwei Analysen, mit Substanz verschiedener Bereitung angestellt, gaben nach Abzug der Asche in 100 Theilen:

	I.	II.
C =	69,99	67,39
H =	10,82	11,23.

Eine Glühung mit Natronkalk ergab einen Stickstoffgehalt von 0,51 Proc. Diese Zahlen zeigen schon zur Genüge, dass dieser Körper noch weiterer Untersuchung bedarf.

V. *Die Flechtenstärke.*

Wir haben oben angegeben, dass wir für mikroskopische Untersuchungen die Schnitte mit concentrirter Salzsäure behandelten, wodurch die Stärke zu einer glashellen Gallerte aufquillt und die Zellen besser erkennen lässt. Es ist uns nicht bekannt, dass diese Eigenschaft der Flechtenstärke mit aufgezählt ist. Wir behandelten die reine Flechte mit einer grossen Quantität concentrirter Salzsäure. Sie zerging fast unmittelbar zu einem

gleichartigen Schleim, den wir nach gehörigem Verdünnen mit Wasser durch ein wollenes Tuch von der rückständigen Flechte trennten, die nach dem Auswaschen nunmehr kaum etwas weiter an siedendes Wasser abgiebt. Die durchgelaufene Flüssigkeit lässt sich nicht filtriren, und wir bedienten uns zu ihrer weiteren Reinigung des folgenden Mittels. Die Flüssigkeit wurde in zwei Theile getheilt, beide Theile bis zu anfangender Trübung mit Weingeist versetzt, der eine Theil weiter etwa mit $\frac{1}{3}$ seines Volums Weingeist gefällt, wodurch weisse Flocken in reichlicher Menge sich zusammenballen, und nun diese gefällte Flüssigkeit mit dem ersteren Theile vermischt und stark geschüttelt. Hierauf wurde das Gemenge auf ein aufgespanntes wollenes Tuch gegossen, welches bald so durch ausgeschiedene Gallerte, die nun allen Schmuz eingehüllt hat, verstopft wird, dass nichts mehr hindurchfliesst. Durch vorsichtiges Weiterrücken des ausgespannten Tuches, auf welches man die anfangs trübe durchgelaufene Flüssigkeit zurückgiesst, brachten wir es leicht dahin, dass wir eine schnell ablaufende Flüssigkeit von der Farbe und Klarheit des Hühnereiweisses erhielten, die durch Weingeist in blendend weissen Flocken gefällt wird. Diese auf einem Haarsiebe gesammelt, trocknen zu einer fast farblosen, durchsichtigen Masse ein, die wir in keiner Hinsicht von der gewöhnlichen gekochten oder getrockneten Stärke in ihrem chemischen Verhalten bis jetzt unterscheiden können. Fällt man dagegen den salzsauren Auszug unmittelbar mit Weingeist und kocht man nach gehörigem Auswaschen mit wässerigem Weingeist die gefällte Masse, so kann man durch Filtriren eine Substanz abscheiden, die durch Jod nicht blau wird und die von Mulder angegebenen Eigenschaften der Flechtenstärke besitzt.

(Fortsetzung folgt.)

XXVI.

Analysen von salzhaltiger Soda und raffinirtem Varec.

Von

Girardin aus Rouen.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Août* 1845.)

In den Seifensiedereien, wo man die feste sogenannte Marseiller Seife fabricirt, verbraucht man eine beträchtliche Menge salzhaltiger Soda und selbst raffinirten Varec, um die Trennung der Seife nach dem Sieden zu erleichtern.

Diese salzhaltige Soda ist um so mehr geschätzt, als sie Chlorverbindungen enthält. So wie sie im Handel vorkommt, ist sie bei weitem nicht von bestimmter Zusammensetzung. Ich habe davon viele Proben analysirt und theile hier einige derselben mit:

Salzhaltige Soda von Rouen.

	I.	II.
Wasser	1,00	1,00
kohlensaures Natron	23,29	16,94
Chlornatrium	46,90	23,91
Calciumoxysulphür	20,41	52,15
Kohle und Sand	8,40	6,00
	100,00	100,00.

Salzhaltige Soda von Alicante, über Havre bezogen.

Wasser	—
kohlensaures Natron und Schwefelnatrium	2,0
Chlornatrium	65,0
schwefelsaures Natron	30,0
andere Salze, Kohle, Sand	3,0
	100,0.

Die raffinirten Salze des Varec sind nicht weniger in ihrer Zusammensetzung verschieden.

Salze aus dem Varec von Villette.

Wasser	1,25
schwefelsaures Kali	20,35
Chlorkalium	10,53
Seesalz	54,11
kohlensaures Natron	13,76
lösliche Jodverbindungen	Spuren
	100,00.

Salze aus dem Varec von Cherbourg.

	I.	II.
Wasser	5,00	8,00
schwefelsaures Kali	22,19	42,54
Chlorkalium	16,00	19,64
Seesalz	45,78	25,38
kohlensaures Natron	9,53	3,71
unlösliche Stoffe	1,50	0,73
lösliche Jodverbindungen	Spuren	Spuren
	100,00	100,00.

Varecsalze von Granville.

Wasser	5,00
schwefelsaures Kali	13,50
Chlorkalium	15,60
Seesalz	65,68
kohlensaures Natron	0,22
lösliche Jodverbindungen	Spuren
	100,00.

Zuweilen habe ich Varecsalz gefunden, welches nur Spuren oder gar kein Chlorkalium enthielt. Folgendes sind zwei Analysen von derartigem Salze:

	I.	II.
Wasser	2,00	4,00
schwefelsaures Kali	18,80	22,00
Seesalz	73,20	68,00
kohlensaures Natron	6,00	6,00
lösliche Jodverbindungen	Spuren	Spuren
	100,00	100,00.

XXVII.

Analysen von Mineralwässern.

) *Biliner Sauerbrunnen*, von Redtenbacher. Reus un-
ıte 1808 die Josephsquelle zu Bilin; 1827 Steinmann
330 Struve. Die Analyse von Redtenbacher stimmt
n früheren überein, so dass sich die Quelle in 37 Jahren
'erändert hat. Redtenbacher fand nämlich:

	In 10,0000 Th.
Schwefelsaures Kali	1,223
— — Natron	8,269
Chlornatrium	3,823
kohlensaures Natron	30,085
— — Lithion	0,188
kohlensaure Kalkerde	4,024
— — Magnesia	1,431
kohlensaures Eisenoxydul	0,094
basisch-phosphorsaure Thonerde	0,084
Kieselsäure	0,317
	49,598
An Bicarbonate geb. C̈	15,092
freie Kohlensäure	17,247
	81,937.

(Prager Viertelj. f. d. pr. Heilk. VII. 148.)

Das Wasser des Tüffer im Santhale, von Hruschauer.
oth fand Hruschauer in dem Wasser, welches eine Tem-
von 29—30° R. hat:

Kohlensaure Kalkerde	0,1872 Grm.
— — Magnesia	0,0433
schwefelsaure Kalkerde	0,0784
schwefelsaures Natron	0,1573
Chlormagnesium	0,2237
Chlornatrium	0,3314
Kieselsäure	0,4992
freie Kohlensäure	2,2392
kohlensaures Eisenoxydul	Spuren.

Med. *Corresp.-Bl. des würtemb.* ärztl. Vereins, XV. No.15.)

3) *Mineralwasser zu Salzschlirf im Fulda'schen*, von senius und Will. Die 11° C. warme Quelle, von 1,011164 Gew. bei 12,5° C., enthielt:

	In 1000 Th. Wasser.	1 Pfd. = 7680 Gran.
Chlornatrium	10,1163	77,69318 Gran.
Chlormagnesium	1,0896	8,36812
Jodmagnesium	0,0049	0,03763
Brommagnesium	0,0047	0,03609
schwefelsaures Kali	0,1602	1,23033
— — Natron	0,1521	1,16812
schwefelsauren Kalk	1,5733	12,08294
kohlensauren Kalk	0,6533	5,01754
kohlensaure Magnesia	0,0085	0,06528
kohlensaures Eisenoxydul	0,0096	0,07372
Kieselsäure	0,0114	0,08755
		105,86050
In unwägbarer Menge: Chlorlithion, phosphorsauren Kalk, kohlensaures Manganoxydul, Quellsäure, Quellsatzsäure, extractive organische Materie,		
Summe der fixen Bestandtheile	13,7839	
Flüchtige Bestandtheile:		
Freie Kohlensäure	1,6457	12,63897 = 27,93 bei 11
Chlorammonium	Spuren	
	15,4296	118,49947.

(Liebig's Annalen, Bd. LII. S. 66.)

4) *Alkalische Quelle in Nancy*, von Braconnot lysirt.

Im Litre enthielt diese Quelle:

Schwefelsaures Natron	0,159 Grm.
kohlensaures Natron	0,132
Chlornatrium	0,047
kohlensauren Kalk	0,070
kohlensaure Magnesia	0,018
Kieselsäure	0,013
Kali und Eisenoxyd	Spuren
	0,439.

Die kohlensaure Kalk- und Talkerde sind als saure Salze gelöst. Die übrigen Quellen von Nancy zeigen keine Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung mit dieser Quelle.

(*Journ. de chim. méd.* 1844. *Sept.* 483.)

XXVIII.

Der Martinsit, ein im Steinsalzlager zu Stassfurth aufgefundenes Salz.

Von einigen mechanischen Beimengungen abgesehen, fand Karsten, nach den Berichten der Berliner Academie, dieses Mineral aus 9,02 wasserfreiem Bittersalz und 90,98 Kochsalz zusammengesetzt, einer Mischung von 10 Mischungsgewichten Kochsalz und 1 Mischgw. wasserfreiem Bittersalz entsprechend. Den Namen giebt Hr. Karsten diesem Salze von merkwürdiger Zusammensetzung zu Ehren des Hrn. Berghauptmann Martins in Halle, durch dessen Fürsorge die verschiedenen aus dem Bohrloch zu Stassfurth zu Tage gebrachten Salze gesammelt und ihm zugesandt worden sind.

XXIX.

Yttrocerit in Massachusetts.

In Massachusetts ist ein dem schwedischen Yttrocerite ganz ähnliches *Mineral im granitischen* Gneis gefunden worden, dessen

Zusammensetzung, von Jackson untersucht, nicht vollkommen mit den Gahn'schen und Berzelius'schen Analysen des Minerals von Finbo übereinkommt.

Kalk	34,7
Yttererde	15,5
Cer- und Lanthanoxyd	13,3
Thonerde und Eisenoxyd	6,5
Kieselsäure und kieselsaures Ceroxyd	10,6
Fluor	19,4
	100,0.

(*Proceed. Bost. Nat. Hist. Soc.* 1844. 166.)

Preisaufgabe.

In Folge des Cothenius'schen Legats für Preisfragen über Gegenstände des Ackerbaues, der Haushaltung und der Gartenkunst, stellte die physikalisch-mathematische Classe der Academie der Wissenschaften zu Berlin eine Preisfrage. Diese lautet: Die Academie der Wissenschaften wünscht eine anatomische Untersuchung des Flachses, besonders der Bastfaser desselben, zu verschiedenen Zeiten seiner Entwickelung in Bezug auf seine Güte, verbunden mit einer Untersuchung der chemischen und mechanischen Veränderungen, welche er während des Röstens, und welche die Bastfaser desselben bei der Verarbeitung zu Leinwand und der Leinwand zu Papier erleidet. Die ausschliessliche Frist für die Einlieferung der Beantwortungen dieser Aufgabe, welche, nach der Wahl der Bearbeiter, in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache sein können, ist der 1. März 1847. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen und dieses auf dem Aeussern des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen. Die Ertheilung des Preises von 300 Thalern geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnitz'schen Jahrestage im Monat Juli 1847.

XXX.
Untersuchungen über die Constitution der Phosphorsäuren.

Von

Adolph Wurz.

(*Compt. rend. Tom. XXI. p.* 354.)

Phosphorige Säure. Die grosse Analogie, welche zwischen der unterphosphorigen und phosphorigen Säure besteht, hat mich veranlasst, meine Untersuchungen auf diese letztere Säure auszudehnen. Ich stellte mir die Frage, ob diese Analogie der Eigenschaften sich nicht an irgend eine genaue Beziehung in der Constitution dieser Säuren selbst knüpfe.

Die Wahrheit dieser Meinung konnte nur durch zahlreiche Versuche festgestellt werden, welche mit der krystallisirten phosphorigen Säure und mit ihren Salzen ausgeführt wurden. Es kam darauf an, nicht allein mit Genauigkeit die Menge der Base festzustellen, welche die phosphorige Säure zu sättigen fähig ist, sondern besonders die Menge des Wassers, welche die phosphorigsauren Salze einschliessen.

So leicht diess Studium war in Beziehung auf die unterphosphorigsauren Salze, so lang und mühsam war es bei den phosphorigsauren Salzen; denn wenn die erstern gut bestimmte Verbindungen sind und im Allgemeinen sehr regelmässige Krystallformen bilden, so ist diess nicht derselbe Fall mit den phosphorigsauren Salzen, welche gewöhnlich unlöslich in Wasser sind, oder nur mit Schwierigkeit krystallisiren. Nehmen wir dazu, dass sich die phosphorige Säure mit derselben Base in verschiedenen Proportionen vereinigt und dass diese Verbindungen oft eine grosse Neigung, sich zu verändern und mit einander zu mischen, haben, so werden wir hinreichend genug unterrichtet sein über die Schwierigkeiten, welche ihr Studium darbietet.

Ich werde die Resultate meiner Untersuchungen über die phosphorigsauren Salze in folgender Tafel darstellen:

Namen der analysirten phosphorigsauren Salze.	Formeln der trocknen Salze.	Krystall-wasser.	Bemerkungen.
Krystallisirte phosphorige Säure.	$PHO_4, 2HO.$		
Neutrales phosphorigsaures Kali, b. 280° getrockn.	$PHO_4, 2KO.$		
Saures phosphorigsaures Kali.	$2\left\{PHO_4, \begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} + PHO_4, 2HO.$		
Neutrales krystallisirtes phosphorigsaures Natron.	$PHO_4, 2NaO.$	$+ 10HO.$	Bei 100° verliert diess Salz sein Krystallwasser.
Neutrales phosphorigsaures Natron, bei 300° getrocknet.	$PHO_4, 2NaO.$		
Saures phosphorigsaures Natron.	$2\left\{PHO_4, \begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} + PHO_4, 2HO.$	$+ HO.$	Diess Salz verliert ein Aeq. seines Wassers durch Austrocknung.
Phosphorigsaures Ammoniak.	$PHO_4, 2H_4NO.$	$+ 2HO.$	Bei 100° verliert diess Salz 2 HO und Ammoniak.
Neutrale phosphorigsaure Baryterde (H. Rose).	$PHO_4, 2BaO.$	$+ HO.$	Diese drei Salze verlieren ein Aequival. Wasser durch Austrocknung.
Saure phosphorigsaure Baryterde.	$PHO_4, \begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}.$	$+ HO.$	
Saurer phosphorigsaurer Kalk.	$PHO_4, \begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}.$	$+ HO.$	
Phosphorigsaures Manganoxydul (H. Rose).	$PHO_4, 2MnO.$		
Phosphorigsaures Zinnoxydul (H. Rose).	$PHO_4, 2SnO.$		
Phosphorigsaures Kupferoxyd.	$PHO_4, 2CuO.$	$+ 4HO.$	Bei 130° verliert diess Salz sein Krystallwasser und zersetzt sich theilweise.
Phosphorigsaures Bleioxyd.	$PHO_4, 2PbO.$		
Basisch-phosphorigsaures Bleioxyd.	$PHO_4, 2PbO + PbO?$		

Es geht aus diesen, so wie aus den von H. Rose vor langer Zeit publicirten Analysen hervor, dass die phosphorigsauren Salze nicht im wasserfreien Zustande existiren. Ich habe nachgewiesen, dass die angemessen ausgetrockneten phosphorigsauren Salze mindestens 1 Aequivalent Wasser einschliessen, dass bei den sauren phosphorigsauren Salzen aber die Wassermenge, mit welcher sie verbunden bleiben, verschieden sei, nach der Menge des Wassers, welches sie enthalten.

Diesen Sauerstoff und Wasserstoff, welchen die phosphorigsauren Salze stets enthalten, entwickeln sie niemals als Wasser, wenn man diese Salze der Einwirkung der Wärme unterwirft.

Ich nehme an, dass diese Elemente, innig mit dem Phosphor und Sauerstoff verbunden, wesentlich zur Constitution der phosphorigen Säure sind. Demnach wird die Formel dieser Säure so, wie sie in den phosphorigsauren Salzen existirt, PHO_4 *) an der Stelle von PO_3.

Die Gründe, welche ich zu Gunsten dieser Meinung anführen kann, sind denen gleich, welche ich für die unterphosphorige Säure geltend gemacht habe. Es scheint mir daher unnütz, sie hier wieder anzuführen. Nur sei es mir erlaubt, einige Einwürfe zu besprechen, welche man meiner Theorie machen könnte. Man könnte wohl annehmen, dass die phosphorige Säure, welche im krystallisirten Zustande 3 Aequivalente Wasser enthält, eine dreibasische Säure sei, und dass das Wasseräquivalent, welches die phosphorigsauren Salze enthalten, darin die Rolle der Base spiele. Nach dieser Theorie würde das phosphorigsaure Natron die Constitution des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons haben:

$$PO_3 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix} \right. \text{ ist gleich } PO_5 \left\{ \begin{matrix} 2\,NaO \\ HO. \end{matrix} \right.$$

Aber die Analogie, welche man in den Formeln bemerkt, besteht nicht in Wirklichkeit zwischen den Salzen, wie diess folgende Versuche darthun werden.

Wenn man neutrales *phosphor*saures Natron durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, so fällt dreibasisch-phosphorsaures Bleioxyd nieder, und die Flüssigkeit wird sauer. Man sieht aus diesem

*) Liebig's Annalen, XLIII. 311. H. Rose, Poggend. Annalen, LVIII. 301.

Umstande, dass das Wasseratom durch ein Atom Bleioxyd ersetzt worden ist.

Nichts Aehnliches hat statt beim *phosphorig*sauren Natron. Wenn man diess Salz mit essigsaurem Bleioxyd fällt, so bleibt die Flüssigkeit neutral, und man erhält zweibasisch-phosphorigsaures Bleioxyd. Das Wasseräquivalent des phosphorigsauren Natrons kann also nicht durch Bleioxyd ersetzt werden. Noch mehr: Wenn man mit Hülfe des basisch-essigsauren Bleioxyds ein überbasisch-phosphorigsaures Bleioxyd darstellt, so findet man in diesem Salze das Wasseratom des neutralen Salzes wieder. Diess Wasser besitzt also nicht den wesentlichen Charakter des basischen Wassers, den, sich unter Einfluss einer fixen Base abzuscheiden.

Den Gründen, welche ich vorgelegt, kann ich noch andere beifügen, welche, wie ich hoffe, entscheidend sind. Ich bin wirklich dahin gelangt, die phosphorige Säure in organische Verbindungen einzuführen, und die Sättigungs-Capacität dieser Verbindungen wird keinen Zweifel mehr über die der phosphorigen Säure lassen, welche als eine zweibasische Säure angesehen werden muss.

Es bleibt noch ein Einwurf, welcher auf den ersten Blick von grösserm Gewicht erscheint. Man hat die phosphorige Säure im wasserfreien Zustande erhalten. Ihre Eigenschaften sind studirt durch Berzelius und Steinacher. Sie stellt sich in der Form weisser, leichter Flocken dar, welche man mit Hülfe der Wärme sublimiren kann und welche trocknes Lakmuspapier nicht röthen.

Macht die Existenz dieses Körpers meine Theorie unsicher? Ich glaube es nicht. Die Natur und die chemischen Wirkungen der Körper, welche man wasserfreie Säuren genannt hat, sind fast unbekannt. Ihre Eigenschaften entfernen sie von den eigentlich Säuren genannten Körpern, und mit Recht hat Gerhardt vorgeschlagen, sie mit dem Namen *Anhydride* zu bezeichnen. Nach meiner Ansicht giebt die Zusammensetzung dieser Körper keinerlei Licht über die Constitution der eigentlich so genannten Säuren. Würde man die Constitution der Weinsäure und der weinsauren Salze durch die Analyse der wasserfreien Weinsäure entdeckt *haben? Nein;* nur durch aufmerksames Studium der Salze,

welche eine Säure bildet, kann man hoffen, ihre wahre Natur und die genaue Anordnung ihrer Atome zu entschleiern.

Diess sind die Gesichtspuncte, welche mich bei dem Studium der unterphosphorigen Säure und phosphorigen Säure geleitet haben.

Aetherphosphorige Säure.

$PHO_4, C_4H_5O, HO.$

Wenn man Phosphorchlorür in Alkohol von 36 Grad trägt, so bemerkt man eine sehr lebhafte Reaction. Die Producte, welche sich hierbei bilden, sind Chlorwasserstoffsäure, Chloräther, phosphorige Säure und ätherphosphorige Säure. Man schafft die beiden ersten Stoffe weg, indem man die saure Flüssigkeit gelinde erwärmt und die Concentration im luftleeren Raume vollendet. Der Rückstand, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, giebt einen reichlichen Niederschlag von phosphorigsaurem Baryt. Der ätherphosphorige Baryt bleibt in Auflösung und wird durch Verdampfen im luftleeren Raume in Form einer weissen amorphen zerreiblichen Masse erhalten. Diess Salz zersetzt sich in der Wärme, indem es gekohlte brennbare Gase, Phosphorwasserstoff und einen Rückstand von phosphorsaurem Salz giebt. Es ist auflöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; seine wässrige Lösung zersetzt sich mit der Zeit in sauren phosphorigsauren Baryt und in Alkohol.

Das ätherphosphorigsaure Bleioxyd wird leicht erhalten durch Sättigen der rohen ätherphosphorigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen im luftleeren Raume. Es sind sehr glänzende, fettig anzufühlende Plättchen, in Wasser und Alkohol löslich.

Amylophosphoriger Aether.

$PHO_4, 2C_{10}H_{11}O.$

Um diesen Aether zu bereiten, trägt man nach und nach ein Volumen Phosphorchlorür in ein Volumen Amylalkohol, welcher sorglich abgekühlt ist. Man setzt nachher sehr langsam Wasser zur Mischung, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelt. Man erhält so ein öliges Liquidum, aus einem Gemisch von amylophosphorigem Aether und amylophosphoriger Säure. Nachdem man das Gemisch wiederholt mit reinem Wasser ge-

waschen hat, behandelt man es mit einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, welche die amylophosphorige Säure auflöst. Um die Reinigung des Aethers zu vollenden, wäscht man ihn mit Wasser und erwärmt ihn zu wiederholten Malen im luftleeren Raume auf 100°. Das Wasser und das Chloramyl, welches noch darin enthalten war, verflüchtigen sich bei dieser Temperatur.

Der amylophosphorige Aether ist ein farbloses Liquidum von 0,967 Dichtigkeit bei 19°. Sein Geruch erinnert an den des Amylalkohols, sein Geschmack ist beissend. Er verflüchtigt sich nur in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung.

Unter Luftzutritt aufbewahrt, wird er nach Verlauf einiger Zeit sauer. Durch Einwirkung einer siedenden Kalilösung zersetzt er sich in phosphorige Säure und Amylalkohol. Er reducirt Silbernitrat.

Der Einwirkung von Chlor unterworfen, erwärmt er sich unter Abscheidung von Chlorwasserstoffsäure. Man erhält klebrige Producte, welche sich leicht unter Ausscheidung salzsaurer Dämpfe zersetzen. Wenn man bei 0 Grad und in der Dunkelheit operirt, bildet sich ein einfach gechlorter Aether, welcher den Gegenstand einer künftigen Mittheilung machen wird.

Amylophosphorige Säure.

$$PHO_4\, C_{10}H_{11}O, HO.$$

Sie entspricht der ätherphosphorigen Säure und bildet sich zu gleicher Zeit mit dem amylophosphorigen Aether. Man erhält sie, wenn man amylophosphorigsaures Natron mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt, als Nebenproduct bei der Bereitung des amylophosphorigsauren Aethers. Es schlägt sich in der Form eines öligen Liquidums nieder, welches man wieder in Wasser löst. Fügt man dieser Lösung ein wenig Chlorwasserstoffsäure zu, so scheidet sich die amylophosphorige Säure als öliges Liquidum, welches dichter als Wasser ist, ab; man trocknet es im luftleeren Raume.

Frisch bereitet, löst sich diese Säure vollständig in Wasser, diese Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen. Sie zersetzt sich nach Verlauf einiger Zeit in phosphorige Säure und Amylalkohol. Die amylophosphorige Säure löst sich nach einiger Zeit nicht mehr vollständig in Wasser. Der Einwirkung

der Wärme ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Ausscheidung gekohlter brennbarer Gase, einer kleinen Menge einer Flüssigkeit, welche Silbernitrat reducirt, und eines Rückstands von phosphoriger Säure, welche sich von selbst, wenn die Temperatur sich erhöht, in phosphorige Säure und Phosphorwasserstoff zersetzt.

Sie reducirt das Silbernitrat.

Sie zerlegt die kohlensauren Salze mit Aufbrausen und bildet wenig bestimmte Salze, welche im Allgemeinen nicht krystallisiren. Amylophosphorigsaurer Baryt ist löslich, die Bleiverbindung unlöslich.

Schlüsse.

Ich habe in dieser Denkschrift folgende Thatsachen festgestellt:

1) Die unterphosphorige Säure ist eine einbasische Säure; die Salze, welche sie mit den Basen bildet, enthalten alle 2 Aequivalente Wasser.
2) Die phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure.
3) Die neutralen phosphorigsauren Salze enthalten mindestens ein Aequivalent Wasser, dessen Elemente mit denen der phosphorigen Säure selbst innig verbunden sind.
4) Die phosphorige Säure hat eine grosse Neigung, saure Salze zu bilden, welche mindestens zwei Aequivalente Wasser enthalten.
5) Diese Säure bildet mit gewöhnlichem Alkohol und mit Amylalkohol der Aetherphosphorsäure analoge Säuren.
6) Sie vereinigt sich mit 2 Aequivalenten Amyläther, um amylphosphorigen Aether zu bilden.
7) Man findet in den Aetherverbindungen der phosphorigen Säure das zur Constitution dieser Säure nöthige Aequivalent Wasser wieder.

Aus diesen Thatsachen kann man folgende theoretische Folgerungen ableiten:

Nach der Theorie von Lavoisier betrachtet, bilden alle Säuren des Phosphors eine Reihe, deren verschiedene Glieder eins aus dem andern durch Substitution abgeleitet werden. Die phosphorige Säure ist Phosphorsäure, in welcher ein Aequivalent Sauerstoff vertreten ist durch ein Aequivalent Wasserstoff. In der unterphosphorigen Säure sind es zwei Aequivalente Wasserstoff, welche 2 Aequivalente Sauerstoff vertreten.

$PO_5 + 3HO$, Phosphorsäure;
$P(HO_4) + 2HO$, phosphorige Säure;
$P(H_2O_3) + HO$, unterphosphorige Säure.

Diese Beziehungen treten auf eine eben so evidente Weise hervor, wenn man die Säuren betrachtet, wie sich diess nach Davy's Theorie thun lässt.

Man hat dann:

Einbasische Säuren.	Zweibasische Säuren.	Dreibasische Säuren.
PHO_6 Metaphosphorsäure.	PH_2O_7 Paraphosphorsäure.	PH_3O_8 Phosphorsäure.
PH_2O_5 Unbekannt.	PH_3O_6 Phosphorige Säure.	
PH_3O_4 Unterphosphorige Säure.		

Man sieht, dass die Quantität des Wasserstoffes für die unterphosphorige, phosphorige und Phosphor-Säure constant bleibt, und dass die Sättigungscapacität mit der Menge des Sauerstoffes steigt.

XXXI.

Untersuchungen über die Dichtigkeit des Dampfes des Phosphorchlorids.

Von

A. Cahours.

(*Comptes rendus*, *Tom. XXI. p.* 625.)

Bei einer Arbeit über das Phosphorchlorid musste ich gleich anfangs eine Anomalie aufzuklären suchen, welche diese Verbindung darbietet und welche der, welche die verschiedenen Säuren der Acetyl-Gruppe, so wie einige ätherische Oele mir gezeigt haben, ganz ähnlich ist.

Man weiss nach den Versuchen Mitscherlich's *), dass die Dampfdichtigkeit des Phosphorchlorids, genommen bei 185 Grad,

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX. S. 221.

durch die Zahl 4,85 ausgedrückt ist, was zu dem Schlusse führt, dass das Aequivalent dieser Verbindung, auf den Dampf zurückgeführt, sechs Volumina gebe, eine wenig wahrscheinliche Gruppirung, welche vielleicht daher kommen konnte, dass die Bestimmung der Dichtigkeit dieser Substanz in Gasform bei einer zu sehr dem Siedepuncte derselben genäherten Temperatur ausgeführt worden war. Ich habe neuerlich bewiesen, dass man wirklich bei gewissen Substanzen sich sehr weit vom Siedepuncte entfernen müsse, um eine Dichtigkeit zu haben, welche nicht mehr variirt. Wenn man so operirt, verschwinden die Ausnahmen und man findet immer, dass ein zusammengesetztes Aequivalent, auf Dampf zurückgeführt, 2 oder 4 Volumina, niemals aber 3 oder 6 Volumina giebt, und dass diese letztere Art der Gruppirung auf rein zufälligen Umständen beruht.

Um diese Ungewissheit aufzuhellen, habe ich die Dichtigkeit des Phosphorchlorids bei verschiedenen Temperaturen genommen; ich überzeugte mich dadurch, dass der Dampf dieser Verbindung bei ungefähr 140 Grad jenseits des Siedepunctes nicht die von Mitscherlich angegebene Art der Verdichtung zeige, und dass beim Hinausgehen über diese Grenze die Zahlen, welche diese Dichtigkeit ausdrücken, constant bleiben, wie man sich durch Prüfung der durch die folgenden Versuche gewonnenen Resultate überzeugen kann.

Erster Versuch.

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	190°
Uebergewicht des Ballons	0,837 Grm.
Inhalt desselben	316 Cb.C.
Barometerstand	0,758 Mm.
zurückbleibende Luft	0,

woraus man für die gesuchte Dichtigkeit die Zahl 4,988 ableitet.

Zweiter Versuch.

Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	200°
Uebergewicht des Ballons	0,827 Grm.
Inhalt desselben	335 Cb.C.
Barometerstand	0,762 Mm.
zurückbleibende Luft	1 Cb.C.,

woraus man für die gesuchte Dichtigkeit die Zahl 4,85 ableitet.

Eine bei einer Temperatur von 208 Grad gemachte Bestimmung gab mir die Zahl 4,73.

Ein vierter Versuch, bei einer Temperatur von 230 Grad angestellt, gab 4,30.

Fünfter Versuch.

Temperatur der Luft	21°
Temperatur des Dampfes	250°
Uebergewicht des Ballons	0,544 Grm.
Inhalt desselben	358 Cb.C.
Barometerstand	0,751 Mm.
zurückbleibende Luft	0,

woraus man für die gesuchte Dichtigkeit die Zahl 3,99 ableitet.

Eine sechste, bei 274° angestellte Bestimmung gab die Zahl 3,84.

Siebenter Versuch.

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	288°
Uebergewicht des Ballons	0,439 Grm.
Inhalt desselben	384 Cb.C.
Barometerstand	0,763
zurückbleibende Luft	0,

woraus man für die Dichtigkeit desselben die Zahl 3,67 ableitet.

Eine achte Bestimmung, gemacht bei 289 Grad, gab mir 3,69.

Neunter Versuch.

Temperatur der Luft	22°
Temperatur des Dampfes	300°
Uebergewicht des Ballons	0,404 Grm.
Inhalt desselben	364 Cb.C.
Barometerstand	0,765 Mm.
zurückbleibende Luft	0,

woraus man für die Dichtigkeit die Zahl 3,654 herleitet.

Zehnter Versuch.

Temperatur der Luft	18°
Temperatur des Dampfes	327°
Uebergewicht des Ballons	0,234 Grm.
Inhalt desselben	238 Cb.C.
Barometerstand	0,764 Mm.
zurückbleibende Luft	1,5 Cb.C.,

woraus man für die gesuchte Dichtigkeit die Zahl 3,656 herleitet.

Man kann hiernach folgende Tafel aufstellen:

Temperaturen.	Dichtigkeiten.	
190°	4,99	
200°	4,85	
208°	4,73	
230°	4,30	
250°	3,99	
274°	3,84	
288°	3,67	Mittel 3,68.
289°	3,69	
300°	3,654	
327°	3,656.	

Man sieht daraus, dass das Phosphorchlorid, wie viele andere Verbindungen, wenn man sie im gasförmigen Zustande untersucht, eine Curve giebt, deren Ordinaten (Dichtigkeiten) sich in dem Maasse verringern, als die Abscissen (Temperaturen) zunehmen, bis zu einer gewissen Grenze, über welche hinaus sie constant bleiben. Aus der Prüfung dieser constanten Zahl geht nun aber hervor, dass das Aequivalent des Phosphorchlorids 8 Volumina Dampf giebt. Man hat in der That:

1 Volumen Phosphordampf	4,420
10 Volumina Chlordampf	24,420

$$\frac{28,840}{8} = 3,61.$$

Betrachtet man das Phosphorchlorid als zusammengesetzt aus 1 Volumen Phosphordampf und 10 Volumen Chlor, auf acht Volumina verdichtet, so hätte man eine Art der Molecülärtheilung, welche man bis jetzt nicht gefunden hat. Würde es nicht viel ansprechender sein, nach der Art selbst, wie sich das Phosphorchlorid zu gewissen Agentien verhält, wenn man es als eine Verbindung betrachtet, welche aus der Vereinigung gleicher Volumina Chlor und Phosphorchlorür, mit Verdichtung auf die Hälfte der Elemente, hervorgegangen ist, nach der ganz gewöhnlichen Art der Verbindung? Man hätte in der That nach dieser Hypothese:

1 Volumen Phosphorchlorür als Dampf	4,80
1 Volumen Chlor	2,44

$$\frac{7,24}{2} = 3,62.$$

Gleiches muss hieraus über die Constitution des Antimonchlorids sehr wahrscheinlich werden, welches bei jeder Destillation, der es unterworfen wird, sich, wie man weiss, theilweise zerlegt, indem es freies Chlor und Antimonchlorür giebt.

Diese Weise, die Constitution des Phosphorchlorids zu betrachten, scheint mir völlig den beobachteten Thatsachen angemessen. Sérullas hat in Wirklichkeit nachgewiesen, indem er trocknes Schwefelwasserstoffgas auf diese Verbindung wirken liess, dass 2 Aequivalente Chlor ausgeschieden und durch 2 Aequivalente Schwefel ersetzt werden, und dass das neue Product völlig dem Phosphorchlorid entspreche; man hat in der That:

$$P\,Cl_5 + 2\,S\,H = 2\,Cl\,H + P\,Cl_3\,S_2.$$

Ich hoffe nächstens nachzuweisen, dass man im Phosphorchlorid 2 Aequivalenten Chlor andere einfache oder zusammengesetzte Stoffe substituiren und so die Entstehung neuer Körper veranlassen kann, deren Molecülärgruppirung analog ist.

Ich habe geglaubt, dass ich das Ende meiner Arbeit, welche noch wenig vorgerückt ist, nicht abwarten dürfe, um eine Thatsache zu veröffentlichen, welche eine Anomalie aufklärt.

Jetzt, wo die Industrie entglaste (*devitrifié*) Glasröhren bieten kann, welche sehr erhöheten Temperaturen widerstehen, ohne ihre Form zu verlieren, wird es interessant sein, die Dampfdichte einiger Körper zu nehmen, welche man nur in sehr hohen Temperaturen vergasen kann, namentlich des Schwefels, und zu sehen, ob die beobachteten Anomalien noch bestehen bleiben. Bei den Versuchen, welche ich über die Dampfdichte des Schwefels vor einigen Monaten durchgeführt habe, habe ich bei 560° die Zahl 6,47 erhalten, welche sehr wenig von der Zahl 6,65 abweicht, welche Dumas bei einer Temperatur von 525° gefunden hat.

Es würde sehr interessant sein, wenn man diese Dichtigkeit möglichst genau von 460° bis 800° bestimmen und sich so überzeugen könnte, ob die erhaltenen Zahlen constant bleiben; ich habe

mir vorgenommen, diess zu versuchen, sobald ich mit angemessenen Instrumenten arbeiten kann, um diese Bestimmungen, welche stets grosse Schwierigkeiten darbieten, zu machen.

XXXII.
Ueber eine neue Bildung des Urethans.

Von

A. Cahours.

(*Compt. rend. T. XXI. p.* 629.)

Herr Dumas hat uns in seinen schönen Untersuchungen über die zusammengesetzten Aetherarten gezeigt, dass das Ammoniak, wenn es im gasförmigen Zustande auf einige dieser Producte wirke, merkwürdige Körper bilde, welche eine besondere Familie, die der *Amethane*, bilden. In dem besondern Falle beim Chloroxalsäureäther verhält sich die wässrige Lösung des Ammoniaks vollkommen in gleicher Art wie das trockne Gas; die Einwirkung ist sehr heftig, es tritt ein Freiwerden von Wärme, Erzeugung eines Ammoniaksalzes und Bildung eines Amethans ein. Die Reaction geht vor zwischen 1 Aequivalent Chloroxalsäureäther und 2 Aequivalenten Ammoniak. Man hat:

$$C_6 H_5 Cl O_4 + 2 N H_3 = Cl H N H_3 + C_6 H_7 N O_4$$

Chloroxalsäureäther. Urethan.

Die neue Substanz hat von Dumas den Namen *Urethan*, mit Rücksicht der Zusammensetzung, welche sie darbietet, erhalten.

In der That, die Formel:

$$C_6 H_7 N O_4$$

kann sich zersetzen in:

$$C O_2, C_4 H_5 O + C O N H_2$$

Kohlensäureäther. Harnstoff,

was aus diesem Stoff eine Verbindung von Harnstoff und Kohlensäureäther machen würde. Die genauen Anologien betrachtend, welche zwischen dem Kohlensäureäther und dem Oxaläther bestehen, so wie die Art, wie der letztere sich mit trocknem Ammoniakgas vereinigt, meinte ich, dass diess Gas auch noch Urethan hervorbringen müsse, wenn es auf Kohlensäureäther wirke. Der Versuch hat meine Voraussetzungen völlig bestätigt.

Die beste Weise zu operiren ist folgende. Man bringt den Kohlensäureäther mit seinem gleichen Volumen Ammoniakflüssigkeit in eine verstopfte Flasche und überlässt das Gemenge sich selbst so lange, bis der Aether völlig verschwunden ist. Indem man nun das alkalische Liquidum in dem trocknen luftleeren Raume abdampft, erhält man als Rückstand eine völlig gut krystallisirte Substanz, welche alle Eigenschaften des Urethans zeigt und von welchem es überdiess die Zusammensetzung besitzt, wie man sich aus folgenden Analysen überzeugen kann.

I. 0,416 Grm. des Stoffes gaben 0,303 Wasser und 0,616 Kohlensäure.

II. 0,379 Grm. desselben Stoffes gaben 53 Cb. C. feuchten Stickstoff bei 20 Graden und 0,758 Mm.

Diese Resultate, auf hundert Theile zurückgeführt, geben:

	I.	II.	Theorie.
Kohlenstoff	40,37	—	C_6 = 40,45
Wasserstoff	8,08	—	H = 7,87
Stickstoff	—	15,96	N = 15,73
Sauerstoff	—	—	O_4 = 35,95
			100,00.

Die Bildung des Urethans vermittelst des Kohlensäureäthers ist leicht einzusehen; ein Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaks reagirt hier auf ein Aequivalent Sauerstoff des Kohlensäureäthers; daher die Erzeugung von Wasser und in Folge dessen von Alkohol, welcher ausgeschieden wird. Man hat also:

$$2(CO_2, C_4H_5O) + NH_3 = C_4H_5O, HO + C_6H_7NO_4.$$

Hier ist also ein neues Beispiel eines identischen Productes, welches durch zwei so wesentlich verschiedene Körper hervorgebracht wird.

XXXIII.

Ueber einige Eigenschaften des Asparagins.

Auszug eines Briefes von Piria an Dumas.

(*Compt. rend. T. XXI. p.* 635.)

Ich habe meine Versuche über das Asparagin fortgesetzt, *und habe* Gelegenheit gehabt, meine frühern Resultate über die

Umwandlung desselben in Bernsteinsäure zu bestätigen. Ich habe überdiess gefunden, dass es die Essigsäure aus seiner Verbindung mit Kupfer verdrängt, wenn man es bis zum Siedepuncte mit einer wässrigen Lösung von Kupferacetat erwärmt. Es bildet sich dann ein krystallinischer Niederschlag von ultramarinblauer Farbe, welcher $C_8\,N_2\,H_7\,Cu\,O_6$ enthält. Durch Schwefelwasserstoff kann man von Neuem mit allen seinen Eigenschaften versehenes Asparagin abscheiden.

Es ist aber eine viel erheblichere Thatsache: das Asparagin und die Asparaginsäure sind zwei Amide der Aepfelsäure. Das Asparagin und die Asparaginsäure verhalten sich zur Aepfelsäure wie das Oxamid und die Oxaminsäure sich zur Oxalsäure verhalten.

Wenn man die Formeln dieser letzteren Reihe verdoppelt, so hat man wirklich:

$C_4\,N_2\,H_8\,O_8$ = oxalsaures Ammoniumoxyd.
$-\,H_4\,O_4$

$C_4\,N_2\,H_4\,O_4$ = Oxamid.

$C_4\,N\,H_5\,O_8$ = zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd.
$-\,H_2\,O_2$

$C_4\,N\,H_3\,O_6$ = freie Oxaminsäure.

$C_8\,N_2\,H_{12}\,O_{10}$ = äpfelsaures Ammoniumoxyd.
$-\,H_4\,O_4$

$C_8\,N_2\,H_8\,O_6$ = Asparagin (Malamid).

$C_8\,N\,H_9\,O_{10}$ = zweifac-häpfelsaures Ammoniumoxyd.
$-\,H_2\,O_2$

$C_8\,N\,H_7\,O_8$ = freie Asparaginsäure.

In der That entmischen sich die Asparaginsäure und das Asparagin sehr leicht und bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit salpetriger Säure. Es entwickelt sich reiner Stickstoff, und es bleibt Aepfelsäure in Lösung. Die sehr zerfliessliche Säure, welche Liebig bei der Behandlung des Asparagins oder der Asparaginsäure mit concentrirter Salzsäure gefunden hat, ist nichts Anderes als Asparaginsäure, welche eine Spur Chlorwasserstoffsäure zurückhält, wodurch sie so sehr löslich und zerfliesslich wird.

Ich bedaure, dass ich nicht zugleich die Synthese des Asparagins Ihnen mittheilen kann, wie die Analogie mit dem Oxamid

solche anzudeuten scheint; aber bis jetzt habe ich mir keine Aepfelsäure verschaffen können und erwarte die günstige Jahreszeit, um sie zu bereiten.

Ich habe ferner einige merkwürdige Producte mit Harnstoff erhalten. Zuerst: mit Quecksilberchlorid eine krystallisirte Verbindung. Dieselbe giebt mit Kali ein weisses Präcipitat, welches dem Amid zu entsprechen scheint, und merkwürdiger Weise explodirt es, wenn man es erwärmt, wie das Quecksilberamidür.

XXXIV.

Ueber einige neue Verbindungen des Zinnchlorids.

Von

B. Lewy.

(*Compt. rend. Tom. XXI. p.* 369.)

Das Zinnchlorid, so ausgezeichnet durch seine physikalischen Eigenthümlichkeiten und durch die interessanten Reactionen, welche es hervorbringt, ist schon Gegenstand einer grossen Zahl von Untersuchungen gewesen. Indessen haben die Verbindungen, welche es mit Wasser, mit den basischen Chlorüren, so wie mit einigen organischen Materien giebt, noch nicht die völlige Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen.

Man weiss, dass, wenn man eine geringe Menge Wasser dem Zinnchlorid zusetzt, Alles sich in eine krystallinische Masse verwandelt; setzt man darauf eine grössere Menge Wasser zu, so löst sich das so gebildete Hydrat, und durch eine gelinde Verdampfung erhielt ich von Neuem Krystalle, aber ihre Form konnte nicht bestimmt werden, ihrer grossen Zerfliesslichkeit wegen. Diese Krystalle gaben mir bei der Analyse übereinstimmende Resultate zu 5 Aequivalenten Wasser, ihre Formel ist demnach ausgedrückt durch:

$$Sn\,Cl_2 + 5\,HO.$$

Setzt man diese Krystalle in's Vacuum über Schwefelsäure, so verlieren sie eine gewisse Quantität Krystallwasser, und man erhält endlich ein Hydrat, welches nur 2 Aequivalente Wasser enthält und dessen Formel ausgedrückt ist durch:

$$Sn\,Cl_2 + 2\,HO.$$

Das Zinnchlorid besitzt, wie man weiss, ähnliche Eigenschaften wie die Säuren; es verbindet sich mit den basischen Chlorüren, um Doppelchlorüre zu bilden, deren Mehrzahl mit grosser Leichtigkeit krystallisirt. Sie enthalten sämmtlich gleiche Aequivalente von Zinnchlorid und basischem Chlorür.

Die Doppelchlorüre mit Kalium und Ammonium sind wasserfrei, aber die durch Natriumchlorid, Strontiumchlorid, Magnesiumchlorid, Calcium- und Baryumchlorid gebildeten enthalten alle Krystallwasser. Nach den Analysen, welche ich bis jetzt ausgeführt, lässt mich Alles glauben, dass die in diesen letztern Verbindungen enthaltene Menge Wasser 5 Aequivalenten entspreche. Diese Körper müssen durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$$Sn\,Cl_2,\ K\,Cl;$$
$$Sn\,Cl_2,\ Cl\,NH_4;$$
$$Sn\,Cl_2,\ N\,Cl + 5\,HO;$$
$$Sn\,Cl_2,\ SrCl + 5\,HO;$$
$$Sn\,Cl_2,\ Mg\,Cl + 5\,HO;$$
$$Sn\,Cl_2,\ Ba\,Cl + 5\,HO.$$

Alle diese Verbindungen bilden schöne, durchsichtige und sehr umfangreiche Krystalle. M. de Provostaye hat die Güte gehabt, die Krystallform dieser Zusammensetzung zu bestimmen, und hier ist die Mittheilung, welche er mir über diesen Gegenstand gemacht hat.

„Das Doppelchlorür von Zinn und Kalium giebt sehr schöne Krystalle von der Form regulärer Octaëder.“

„Das Doppelchlorür von Zinn und Ammonium giebt gleichfalls sehr schöne Krystalle von noch beträchtlicherer Grösse, und die Form dieser Zusammensetzung ist ein regelmässiges Octaëder, dessen Ecken abgestumpft sind durch die Flächen des Würfels.“

„Das Doppelchlorür von Zinn und Natrium konnte nicht bestimmt werden; so weit man darüber urtheilen konnte, schien es aus kleinen Prismen gebildet zu sein.“

„Das Doppelchlorür von Zinn und Strontium zeigt sich unter der Form verlängerter Prismen, gestreift und ohne bestimmbare Zuschärfungen.“

„Das Doppelchlorür von Zinn und Magnesium scheint in Rhomboëdern von beiläufig 125° zu krystallisiren. Diese Messung ist jedoch sehr unsicher und nur auf 1 bis 2° annähernd.

Es war unmöglich, eine genauere Messung zu erhalten, wegen der grossen Zerfliesslichkeit dieser Verbindung."

„Das Doppelchlorür von Zinn und Calcium ist noch zerfliesslicher als das vorhergehende. Diese Verbindung schien, auf den ersten Blick, in Würfeln krystallisirt. Als man sie aber auf das Goniometer brachte und die zwei Ergänzungswinkel mass, fand man den einen zu 84—86°, den andern zu 94—96°. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Verbindung auch in Rhomboëdern krystallisirt. Das Doppelchlorür von Zinn und Baryum ist nicht bestimmt worden, aber so weit man schliessen konnte, giebt diese Verbindung kleine Prismen."

Indem ich diese Doppelchlorüre studirte, wurde ich ganz natürlich dahin geführt, meine Aufmerksamkeit auf die schönen Verbindungen des Zinnchlorids mit Schwefel, Aether, Alkohol, Chlorwasserstoffäther und Holzgeist zu richten, deren Existenz Kuhlmann schon vor einigen Jahren angezeigt hat.

Ich habe die von Kuhlmann beschriebenen Körper dargestellt und die Genauigkeit seiner Arbeit, hinsichtlich der Darstellung dieser Verbindungen, bestätigt. Da aber Kuhlmann die Analyse dieser Körper nicht gemacht hatte, so glaubte ich die Wahrheit der Meinung bestätigen zu müssen, welche er sich über ihre Zusammensetzung gebildet hat. Eben so habe ich einige neue Verbindungen darzustellen gesucht und habe gefunden, dass das Zinnchlorid sich sehr leicht mit Oxaläther, Benzoëäther, Methyl-Benzoëäther, Essigäther, Essigsäure, Benzoësäure, Bittermandelöl, Harnstoff, Campher, Aethal verbindet. Die Mehrheit dieser Verbindungen stellt schöne Krystalle dar, aber ihre leichte Veränderlichkeit in Berührung mit der Luft und selbst im luftleeren Raume, so wie ihre schwere Reinigung haben mir bis jetzt nicht erlaubt, die Zusammensetzung aller dieser Körper auf eine genügend genaue Weise festzustellen.

Ich werde mich für den Augenblick darauf beschränken, die Analysen mitzutheilen, welche mir die sichersten Resultate gegeben haben.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit Schwefeläther bildet Krystalle von grosser Schönheit; sie wird erhalten, wie schon Kuhlmann anzeigte, durch die Berührung beider Körper, sei es im flüssigen, sei es im gasigen Zustande. Die Krystalle stellen sich in Form rhomboïdaler Tafeln von glänzendem Anblick und

vollkommener Deutlichkeit dar. Sie sind ohne Zersetzung flüchtig, lösen sich leicht in einem Ueberschuss von Aether und zersetzen sich in Berührung mit Wasser. Die Analyse dieser Zusammensetzung gab mir folgende Resultate:

I. 1,164 Grm. des Stoffes gaben 0,527 Wasser und 0,992 Kohlensäure.

II. 1,010 desselben Stoffes gaben 0,373 Zinnsäure und 1,397 Silberchlorid.

III. 0,914 eines andern Präparats gaben 0,403 Wasser und 0,772 Kohlensäure.

IV. 1,891 desselben Stoffes gaben 0,706 Zinnsäure.

Diess giebt in hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	23,24	—	23,03	—
Wasserstoff	5,02	—	4,88	—
Sauerstoff	8,60	—	—	—
Zinn	—	29,02	—	29,34
Chlor	—	34,12	—	—

Diese Zahlen entsprechen sehr gut der Formel:

$$2\,(C_4\,H_5\,O)\,Sn\,Cl_2.$$

Man hat in Wirklichkeit:

C_8	= 48,0	23,57
H_{10}	= 10,0	4,91
O_2	= 16,0	7,86
Sn	= 58,8	28,88
Cl_2	= 70,8	34,77
	203,6	99,99.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit wasserfreiem Alkohol wurde erhalten, indem man beide Flüssigkeiten in Berührung brachte. Während der Mischung erkältete ich die Körper fortwährend unter 0°. Die fertige Verbindung setze ich in den luftleeren Raum über Schwefelsäure und Kali in Stücken. Nach Verlauf einiger Tage zeigt sich die Verbindung in Form kleiner prismatischer Krystalle, welche sich leicht in einem Ueberschuss von Alkohol lösen, so jedoch, dass man sie leicht von Neuem krystallisiren kann. Man darf indessen diese Krystalle nicht zu lange Zeit der *Luftleere aussetzen*, sonst verändern sie sich leicht.

Die Analyse dieser Zusammensetzungen gab mir folgende Resultate:

I. 0,733 des Stoffes gaben 0,239 Wasser und 0,382 Kohlensäure.

II. 0,861 des Stoffes gaben 0,402 Zinnsäure und 1,148 Chlorsilber.

III. 1,114 des Stoffes gaben 0,392 Wasser und 0,584 Kohlensäure.

IV. 0,972 des Stoffes gaben 0,456 Zinnsäure.

Diess giebt in hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	14,21	—	14,29	—
Wasserstoff	3,62	—	3,90	—
Sauerstoff	12,59	—	—	—
Zinn	—	36,69	—	36,87
Chlor	—	32,89	—	—

Diese Zahlen entsprechen genau genug der Formel:

$$C_8\,H_{12}\,O_5\,Sn_2\,Cl_3,$$

welche sich zerlegen konnte in:

$$2\,C_4\,H_5\,O + 2\,HO + Sn\,2\left\{\begin{matrix}Cl\\ O.\end{matrix}\right.$$

Man hat in Wirklichkeit:

C_8	= 48,0	14,82
H_{12}	= 12,0	3,71
O_5	= 40,0	12,36
Sn_2	= 117,6	36,32
Cl_3	= 106,2	32,74
	323,8	99,95.

Die Verbindung des Zinnchlorids mit Oxaläther wurde auf die nämliche Art wie die vorhergehende hervorgebracht. Setzt man kleine Mengen Zinnchlorid zum Oxaläther, so tritt ein Moment ein, wo sich Alles in eine krystallinische Masse vereinigt. Die Verbindung krystallisirt in Form kleiner Nadeln, welche rings um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirt sind. Diese Krystalle verändern sich sehr leicht, und man muss sie wenigstens unmittelbar nach ihrer Bildung analysiren. In Berührung mit Wasser erzeugt sich der Oxaläther wieder.

Die Analyse dieser Verbindung gab mir folgende Resultate;

I. 0,981 des Stoffes gaben 0,232 Wasser und 0,629 Kohlensäure.

II. 1,776 des Stoffes gaben 0,660 Zinnsäure und 2,472 Silberchlorid.

III. 1,216 des Stoffes gaben 0,274 Wasser und 0,789 Kohlensäure.

IV. 1,422 des Stoffes gaben 0,530 Zinnsäure und 1,985 Chlorsilber. Diess giebt in hundert Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	17,48	—	17,69	—
Wasserstoff	2,62	—	2,50	—
Sauerstoff	16,27	—	16,09	—
Zinn	—	29,20	—	29,29
Chlor	—	34,33	—	34,43.

Diese Formeln stimmen vollkommen mit einer Verbindung von gleichen Aequivalenten von Zinnchlorid und Oxaläther; man hat daher folgende Formel:

$$C_4 H_5 O, C_2 O_3 + Sn Cl_2,$$

was in Wirklichkeit giebt:

C_6	= 36,0	17,77
H_5	= 5,0	2,47
O_4	= 32,0	15,80
Sn	= 58,8	29,02
Cl_2	= 70,8	34,94
	202,6	100,00.

Um die Analyse der verschiedenen Verbindungen auszuführen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung machen, wurde verfahren wie folgt: Die organischen Elemente wurden auf die gewöhnliche Weise der Verbrennung bestimmt, mittelst Kupferoxyd, wobei die Verbrennung unter einem Strome von Sauerstoff geendet wurde. Um das Zinn und Chlor zu bestimmen, wurde mit einer neuen Menge des Stoffes operirt; nachdem er mit Wasser in grossem Ueberschuss behandelt war, liess man einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit gehen, welcher es im Zustande des Bisulphurets fällte. Dieser Niederschlag, gesammelt und gewaschen, wurde mit Salpetersäure im Ueberschusse

behandelt und in Zinnsäure verwandelt, deren Menge erlaubte, das Zinn zu berechnen. Die Flüssigkeit, wovon das Zinn getrennt worden, wurde mit Ammoniak neutralisirt, das Schwefelwasserstoffammoniak hernach durch Zusatz einer hinreichenden Menge Kupferoxyd zerstört. Die filtrirte Flüssigkeit gab, mit Silbernitrat behandelt, einen Niederschlag von Chlorsilber, welcher auf gewöhnliche Weise gesammelt wurde und dessen Menge erlaubte, das in der Materie enthaltene Chlor zu berechnen.

Ich habe gefunden, dass das Verfahren, den freien Schwefelwasserstoff unmittelbar durch ein Kupfersalz zu zerstören, Verlust in der Menge des Chlors veranlasst, denn es bildet sich in diesem Falle eine unauflösliche Verbindung, welche ein wenig Chlor zurückhält.

Ich habe mir vorgenommen, wenn es die Umstände mir erlauben, die übrigen krystallisirten Verbindungen, deren Bildung ich angezeigt habe, einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, und es soll diese Note nur der Anfang einer grössern Arbeit sein.

XXXV.
Ueber die Zusammensetzung des Chromchlorids.

Von

Péligot.

(*Annal. de Chim. et de Phys. III. Serie. Juin* 1845.)

In meiner Arbeit über das Chrom, welche ich bei der Sitzung am 14. October der Academie vorlegte, hatte ich das Atomgewicht des Chroms wesentlich verändert, indem ich vorschlug, die von Berzelius bestimmte Zahl 351,8 durch die Zahl 328 zu ersetzen. Ich stützte mich dabei auf die Analysen des essigsauren Chromoxyduls, welches ich entdeckt hatte, und auf mehrere andere analytische Resultate, welche in meiner Abhandlung enthalten sind.

Ich hatte die Absicht, durch neue Analysen verschiedener Chromverbindungen meine früher erhaltenen Resultate zu bestätigen, als Dumas mich aufforderte, einige Proben meines Chrom-

chlorids Pelouze mitzutheilen, welcher den Wunsch ausgesprochen hatte, das Atomgewicht dieses Metalles durch die von ihm am 14. April 1845 der Academie bekanntgemachte neue Methode zu bestimmen, welche darin besteht, die Chlorverbindungen der Körper mit einer bekannten Menge in Salpetersäure aufgelösten Silbers zusammen zu bringen. Bevor ich indessen die für Pelouze bestimmten Proben, welche ich mit ganz besonderer Sorgfalt dargestellt hatte, absandte, bewog mich einige Neugier, diesen Versuch, welchen ich ihm übertragen hatte, ebenfalls selbst anzustellen. Das die Zusammensetzung dieses Körpers 2 Aeq. Chrom auf 3 Aeq. Chlor, $Cr_2 Cl_3$ sei, ist schon seit langer Zeit durch Berzelius bekannt, allein es kannte derselbe die Eigenschaften dieses Salzes nicht genau, indem er dasselbe für löslich in Wasser hielt, was die reine Verbindung nicht ist. Ich habe gezeigt, dass das Chromchlorid, welches man erhält, wenn man ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle bei erhöhter Temperatur mit Chlor behandelt, durchaus unauflöslich sowohl in kaltem wie in heissem Wasser ist, dass es sich dagegen in jedem Verhältnisse in einem Wasser auflöst, welches eine geringe Menge von Chromchlorür Cr Cl enthält.

Ich habe die Academie auf die Thatsache aufmerksam gemacht, welche der Wissenschaft neu ist, dass sich nämlich hierbei eine der festesten mineralischen Verbindungen in ihrem Molecülärzustande durch die blosse Gegenwart eines aus denselben Elementen bestehenden Körpers augenblicklich umsetzt, indem ich bemerkte, dass eine Lösung, welche $\frac{1}{10000}$ Chromchlorür enthält, schon zur Auflösung des Chlorids genüge. Nach neueren Versuchen kann ich diese Menge noch auf $\frac{1}{40000}$ vermindern und ich zweifle nicht, dass sie noch geringer sein könne, wenn man mit Vorsicht arbeitet.

Ich hatte bisher nicht daran gedacht, diese auflösende Wirkung des Chromchlorürs für die Analyse des violetten Chlorids anzuwenden. Ich stellte die Analyse durch Glühen desselben mit Natron und Salpeter an und bestimmte die durch das Glühen erzeugten Mengen des Chlors und der Chromsäure. Da diese Analysen mit den von Berzelius angestellten übereinstimmende Resultate gaben, so setzte ich sie nicht weiter fort Die von Pelouze angegebene Methode liess mich hoffen, die Zweifel, welche die Chemiker *noch über* die Nothwendigkeit einer Aende-

rung des Atomgewichtes des Chroms hegen, heben zu können; ich habe deshalb diese Methode auf die Analyse des Chromchlorids angewandt.

Ich habe auf diesem Wege versucht, die Menge des in dieser Verbindung enthaltenen Chlors zu bestimmen, indem ich salpetersaures Silber zu der Auflösung des Chromchlorids setzte, welche in der Kälte und mit Hülfe einer höchst geringen Menge des Chromchlorürs erhalten war.

Folgendes sind die Resultate dieser Analyse:

0,700 Grm. des Chlorids erforderten 70,5 Cb.C. der Auflösung von salpetersaurem Silber. Diese Lösung enthielt 1,3516 Silber in 100 Cb. C. Flüssigkeit. Das verbrauchte Volumen entspricht 44,4 Chlor für 100 Theile Chromchlorid. Die Formel Cr_2 Cl_3 erfordert aber 65,3 Chlor, wenn man nach dem Atomgewicht = 351,8 nach Berzelius, und 67,0 Chlor, wenn man nach dem Atomgewicht = 328 berechnet. Diese Zahlen weichen so sehr von den erforderten ab, dass ich glaubte, es müsse ein bedeutender Irrthum bei der Analyse stattgefunden haben. Ich stellte eine zweite Analyse an:

0,884 Grm. des violetten Chlorids, durch 0,045 Chlorür aufgelöst, erforderten zur Fällung des Chlors 100 Cb.C. von der salpetersauren Silberlösung, entsprechend 0,442 Chlor.

Zieht man hiervon die 0,0258 Chlor ab, welche dem Chlorür, das 57,4 Chlor enthält, angehören, so bleiben 0,3897 oder 46,1 Procent.

Eine dritte Analyse, welche mit 0,500 Grm. des violetten Chlorids angestellt war, gab 44,0 Procent Chlor für das Chlorid.

Diese Analysen führten mithin auf eine ganz andere Zusammensetzung, als alle Chemiker angenommen haben. Bei diesen Resultaten und dem Zutrauen, welches ich zu der besagten Methode hatte, war ich um so mehr geneigt, den Fehler, welchen ich begangen hatte, indem ich behauptete, dass die Zusammensetzung des Chromchlorids unexact sei, zuzugestehen, als auf dieselbe Weise die schönsten Krystalle des grünen wasserhaltigen Chlorids, sowohl wenn sie durch Krystallisation desselben aus einer durch etwas Chlorür vermittelten Lösung des violetten Chlorids, als auch wenn sie durch Zersetzung des chromsauren Bleioxyds durch Salzsäure und Weingeist erhalten waren, bei der

Analyse Zahlen gaben, welche eben so weit von meinen früher bekannt gemachten abwichen.

Diese Verbindung, deren Zusammensetzung ich bei der Annahme eines Chlorgehaltes von 39,8 Proc. durch $Cr_2 Cl_3$, 12 H O ausgedrückt hatte, gab mir bei der Analyse die folgenden Resultate:

0,500 des grünen Chlorids gaben 0,550 Chlorsilber oder 27,3 Procent.

Bevor ich nun auf die Zusammensetzung dieser Körper weiter eingehen konnte, musste ich meine früheren Analysen in der Weise, wie ich sie bei der Bestimmung des violetten Chlorids und des grünen krystallisirten ausgeführt hatte, wiederholen. Ich erhitzte 2 Grm. des violetten Chlorids mit 10 Grm. Salpeter und 10 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron.

Der Rückstand wurde in heissem, durch Salpetersäure stark saurem Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Die Flüssigkeit erforderte 289 Cb.C. von der Lösung des salpetersauren Silbers.

Das violette Chlorid lieferte auf diese Weise 65,3 Procent Chlor.

Hierauf wurde nun das Chlorsilber, nachdem die Flüssigkeit noch mit einem Ueberschuss an salpetersaurem Silber versetzt war, gesammelt. Es wog 65,6 für 100 Theile Chromchlorid.

Diese Probe des Chlorids war von derselben, welche bei der Anwendung der Methode von Pelouze 44,4 Chlor gegeben hatte.

Schon früher, ehe ich meine Untersuchungen über das Chrom bekannt machte, hatte ich die Zahlen 65,4 und 65,1 für den Chlorgehalt bekommen, indem ich mit Salpeter und kohlensaurem Natron analysirte. Diese Resultate stimmen mit denen von Berzelius, wie ich schon bemerkt habe, überein. Sie würden sogar das Atomgewicht dieses berühmten Chemikers bestätigen, wenn man die Analyse eines flüchtigen Chlorids, welches man, um seine Zersetzung und die Oxydation seines Metalles zu bewerkstelligen, erhitzen muss, als hinlänglich genau betrachten könnte.

Die Analyse des grünen Chlorids, wobei die Fällung des Chlorsilbers durch langes Kochen der Flüssigkeit bewerkstelligt wurde, *gab folgende Resultate:*

1,000 Grm. gaben 1,570 geschmolzenes Chlorsilber = 38,7 Proc. Chlor.

Diese Analyse bestätigt mithin diejenigen, welche schon in meiner früheren Abhandlung mitgetheilt sind.

Es geht aus diesen Versuchen nun hervor, dass sowohl beim wasserfreien als wasserhaltigen Chromchlorid die besondere Ausnahme stattfindet, dass sich das Chlor daraus in der Kälte nicht vollständig durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Silber ausfällen lässt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich hier durch Vermittelung des Wassers ein Körper von folgender Zusammensetzung bildet: $2\,H\,Cl$, $Cr_2\,Cl\,O_2$, $10\,H\,O$.

Wenn man nun annimmt, dass das salpetersaure Silber nur das Chlor aus der Salzsäure fällt, so müsste das violette Chlorid 44,5 und das grüne krystallisirte 26,5 Proc. Chlor liefern.

Ich fand nun für das erste 44,4; 46,1 und 44,0 und für das zweite 27,3 Proc.

Ich füge noch hinzu, dass diese neue und merkwürdige Verbindung $Cr_2\,Cl\,O_2$, welche dem Chromoxyd $Cr_2\,O_3$ und dem Chromoxychlorid $Cr_2\,Cl_2\,O$ (welches ich durch Aussetzen des Chromchlorürs an die Luft erhielt) entspricht, von so geringer Beständigkeit ist, dass sie durch Kochen zersetzt wird, und wenn man die klare grüne Lösung, woraus die Salzsäure durch überschüssiges salpetersaures Silber gefällt ist, einige Tage stehen lässt, so bildet sich von Neuem ein allmählig zunehmender Niederschlag durch die fortwährende Zersetzung des Körpers $Cr_2\,Cl\,O_2$.

Ich beabsichtige, die Eigenschaften dieser Körper mit Sorgfalt zu studiren, indem die unorganische Chemie bis jetzt wenig Beispiele der Art kennt und die Entstehung derselben gewiss einiges Licht über die Art und Weise, wie das Wasser auf die Metallchloride einwirkt, verbreiten wird.

XXXVI.
Beobachtungen über einige Chromsalze.

Von

H. Loewel.

(*Ann. de Chim. et de Phys., III. Série. Juin* 1845.)

Péligot hat gefunden, dass das wasserfreie oder wasserhaltige Chromchlorid als eine besondere Ausnahme nicht seinen ganzen Chlorgehalt abgiebt, wenn man die Lösung dieser Körper in der Kälte mit überschüssigem salpetersaurem Silber fällt.

Ich habe dieselbe Thatsache bei meinen Untersuchungen über die Chlorverbindungen des Chroms, welche ich der Academie vorgelegt habe (*Compt. rend. Tom. XX. p.* 1191) ebenfalls beobachtet, habe sie aber dabei nicht angegeben, weil sie nicht ausschliesslich der grünen Verbindung $Cr_2 O_3$, 3 Cl H angehört; das grüne schwefelsaure Chromoxyd hat dieselbe Eigenschaft.

Ich will noch einige Versuche anführen, welche einiges Licht auf diese Anomalie werfen, die die Salze des Chroms zeigen, wenn man sie durch andere Salze zersetzt und woraus nach den gewöhnlichen Gesetzen der Affinität alle Säure gefällt werden müsste.

1) Wenn man die violette Lösung des neutralen schwefelsauren Chromoxyds $Cr_2 O_3$, 3 S O_3 durch überschüssiges Chlorbaryum fällt, so behält man auf dem Filter schwefelsauren Baryt und die durchlaufende violette Flüssigkeit enthält die Verbindung $Cr_2 O_3$, 3 Cl H neben überschüssigem Chlorbaryum. Bringt man diese Lösung zum Sieden, so wird sie grün, aber sie bleibt klar und es bildet sich beim Sieden kein Niederschlag weiter; alle Schwefelsäure, welche das Salz enthält, war durch das Chlorbaryum ausgefällt.

2) Wenn man dagegen gleich anfangs die violette Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd sieden lässt, um sie in die grüne Lösung überzuführen, und diese nach dem Erkalten mit überschüssigem Chlorbaryum fällt, so erhält man beim Filtriren rückständigen schwefelsauren Baryt, die durchlaufende Flüssigkeit ist anfangs klar, sie trübt sich aber bald und auch die durch das Filter gehende Flüssigkeit geht trübe hindurch. Versucht man die Flüssigkeit von Neuem zu filtriren, so geht sie wiederum trübe hindurch; *kocht man sie einige* Augenblicke, so bildet sich ein

ziemlich bedeutender Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, den man leicht durch Filtriren trennen kann.

Es geht daher hieraus hervor, dass aus der grünen Modification des schwefelsauren Chromoxyds nicht alle Schwefelsäure unmittelbar gefällt wird. Ein Theil der Schwefelsäure bleibt mit dem Baryt und dem Chromoxyd zu einem löslichen Salze verbunden in Auflösung, welches aber nur geringe Beständigkeit hat. Dieses findet beim violetten Salze nicht statt, wenn es rein und frei von grünem Salze ist.

3) Es ist sehr schwer, das wasserhaltige Chromchlorid direct unter der violetten Modification zu erhalten, dagegen erhält man es sehr leicht, indem man die violette Lösung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbaryum zersetzt. Wenn man das so als violette Modification erhaltene Salz mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt und das Chlorsilber abfiltrirt, so enthält die durchgelaufene violette Lösung salpetersaures Chromoxyd $Cr_2 O_3$, $3 N O_5$, nebst überschüssigem salpetersaurem Silber.

4) Wenn man dagegen die vorige violette Flüssigkeit erst einige Zeit kocht, um sie in die grüne Modification zu verwandeln, und sie nach dem Erkalten mit salpetersaurem Silber fällt, so erhält man nach der Trennung des gefällten Chlorsilbers eine grüne Flüssigkeit, welche sich, wenn man sie kocht, von Neuem trübt und eine Quantität Chlorsilber fallen lässt.

Es wird mithin bei diesen beiden Reihen von Salzen die Säure in der Kälte ausgefällt, wenn das Chromchlorid als violette Modification vorhanden ist, dagegen geschieht dieses nur theilweise, wenn dasselbe als grüne Modification existirt. Ich begnüge mich vor der Hand damit, diese Thatsachen bekannt zu machen, ohne weitere Schlüsse daraus zu ziehen; es scheinen mir noch weitere Untersuchungen nöthig zu sein, bevor man die sich hieran knüpfenden Fragen erledigen kann.

XXXVII.
Notiz über das Chromchlorid.

Von

Pelouze.

(*Annales de Chimie et de Physique*, *III. Série. Juin* 1845.)

In meiner Abhandlung über die Aequivalente mehrerer einfacher Körper, welche ich der Academie vorgelegt habe, drückte ich die Absicht aus, noch mehrere Chlorverbindungen, ausser den in jener Abhandlung angegebenen, der Analyse zu unterwerfen. Unter diesen Körpern befand sich auch das Chromchlorid, dessen Unlöslichkeit mir kein Hinderniss zu sein schien, indem ich nach der merkwürdigen Beobachtung von Péligot beabsichtigte, dasselbe durch Vermittelung einer höchst geringen Menge Chromchlorür aufzulösen.

Da die Methode, welche ich befolgte, in allen Fällen keine Wägung des zur Fällung einer bestimmten Menge der Chlorverbindung erforderlichen Silbers, sondern Merkmale erfordert, welche die Flüssigkeiten, die man behandelt, selbst mit sich bringen, so konnte ich nicht wissen, ob meine bisher nur auf farblose Flüssigkeiten angewandte Methode sich ebensowohl auf gefärbte würde anwenden lassen, so wie sie die Lösungen des Chroms und einiger anderer Metalle liefern. Der Versuch allein konnte entscheiden, wie weit die Genauigkeit der Analyse beim Chromchlorid gehen werde. Besondere Fälle, denen analog, welche bereits Gay-Lussac bei der Fällung der Quecksilberoxydsalze durch Silber angegeben hat, unvorhergesehene Schwierigkeiten, ja Unmöglichkeiten konnten stattfinden und es war meinerseits eine Unvorsichtigkeit, meine Methode als für alle Chlorverbindungen anwendbar zu bezeichnen. Ich führe dieses nicht in der Absicht an, um das Verdienst, welches sich Péligot durch die Beobachtung, dass aus einer kalten Lösung des Chromchlorids durch salpetersaures Silber nur zwei Drittel des in diesem Salze enthaltenen Chlors gefällt werden, erwarb, zu schmälern; diese Beobachtung scheint mir im Gegentheil sehr interessant und in analytischer Hinsicht sehr wichtig zu sein, denn sie macht es noch nicht ohne weiteres nöthig, die Methode zu verwerfen, da es sich nur darum handelt, längere Zeit darüber hingehen zu lassen

oder zu erhitzen und auch das letzte Drittel des Chlors an's Silber treten zu lassen.

Péligot hat in der That bereits allen Einwürfen gegen die Bestimmung des Atomgewichts des Chroms mittelst seines Chlorids entgegnet, indem er anführt, dass er dadurch zu einem Resultate gekommen ist, welches er schon früher durch zahlreiche Versuche anderer Art, welche er für sehr genau hielt, erhalten hatte.

Nach diesen kurzen Bemerkungen will ich noch einige Versuche über die violette Verbindung, welche das Chrom mit dem Chlor eingeht, mittheilen.

Nach Péligot ist das Chromchlorid völlig unlöslich in heissem und in kaltem Wasser, es löst sich eben so wenig in einem mit irgend einer Säure versetzten Wasser, es löst sich auch nicht in siedender concentrirter Schwefelsäure, selbst Königswasser ist darauf ohne Wirkung.

Wenn einige andere Chemiker und namentlich Berzelius Anderes darüber angegeben haben, so erklärt sich dieses nach Péligot durch die Gegenwart einer höchst geringen Spur von beigemengtem Chromchlorür. Péligot machte die Bemerkung, dass eine höchst geringe Menge dieses Chlorürs die Löslichkeit des Chlorids bewirken könne.

Es ist nun gewiss, dass diese Erklärung in allen solchen Fällen, wo die Darstellung des Chlorids eine Beimengung des Chlorürs mit sich bringt, vollkommen begründet ist, andrerseits bemerkt Péligot, dass es genüge, die Auflösung des Chromchlorürs nur einige Zeit mit Luft zu schütteln, um ihr alle auflösende Wirkung auf das Chlorid zu nehmen, indem sich dieses Salz, welches sehr begierig Sauerstoff anzieht, in $Cr_2\,Cl_2\,O$ oder nach Loewel in $Cr_2\,O_3$, 2 H Cl verwandelt.

Ich hatte in meinem Laboratorium Krystalle des violetten Chlorids, welche kein Chlorür mehr enthalten konnten, weil sie schon mehrere Jahre lang dem Luftzutritt ausgesetzt gewesen waren. Dennoch färbten diese beim Kochen mit Wasser dasselbe grün und diese Flüssigkeit hatte alle Eigenschaften der aufgelösten Chromoxydsalze.

Siedendes und fortwährend erneuertes Wasser, um alles etwa zu vermuthende Chlorür wegzuschaffen, übte seine auflösende *Wirkung auf das* Chromchlorid in einem fort aus, und ich kam

zu dem Endresultat, dass sich das reinste Chromchlorid (ich arbeitete mit verschiedenen Proben von verschiedener Bereitung), wenn auch sehr langsam, aber bestimmt in Wasser auflöse.

Die zur Auflösung nöthige Zeit wurde, wie sich erwarten liess, geringer so wie die Temperatur erhöht wurde. Es wurden einige Grammen des Chlorids mit dem 5—6fachen Gewichte Wasser in ein Glasrohr vor der Lampe eingeschlossen und im Oelbade auf 150—200° erhitzt. Die aus dem Bade genommene Flüssigkeit war schön dunkelgrün und enthielt viel Chrom. Eben so griff auch concentrirte und erhitzte Schwefelsäure das Chromchlorid an, es entwickelte sich nach und nach Salzsäure und es wurde eine Flüssigkeit erhalten, die Wasser stark grün färbte und viel Chrom enthielt.

Es kann mithin blosses Wasser ohne weitere Vermittelung das völlig reine Chromchlorid auflösen, wenn es nur lange genug und bei hinlänglich hoher Temperatur darauf einwirkt.

Wenn man erwägt, wie lange Zeit erforderlich ist, um dieses Salz aufzulösen, so sollte man glauben, dass hierbei etwas Anderes als eine blosse Auflösung stattfinde, da diese viel schneller vor sich gehen müsste; es scheint vielmehr, dass die Elemente des Chlorids einerseits und die des Wassers andrerseits auf einander einwirken und ein wahres Hydrochlorat des Chromoxyds entstehen lassen. In der sehr interessanten Abhandlung, welche Loewel kürzlich bekannt gemacht hat, weist derselbe auf mehrere eigene Versuche hin, um die Existenz eines Chromoxyd-Hydrochlorats zu beweisen, und er erinnert, dass schon vor langer Zeit Chevreul ähnliche Ansichten entwickelt habe.

Die so merkwürdige Eigenschaft des Chromchlorürs, die Löslichkeit des Chlorids so schnell herbeizuführen, so wie die dabei stattfindende Temperaturerhöhung konnte bis jetzt nicht erklärt werden. Nach Péligot ist diese Erscheinung nicht chemischer, sondern physikalischer Natur und von einer Aenderung im Molecülärzustande dieser Verbindung abzuleiten, und nach ihm hat weder das auf nassem Wege bereitete Chromchlorid, noch irgend eine andere Chlorverbindung, ausser dem Chromchlorür, die Eigenschaft, das violette Chlorid löslich zu machen, und er betrachtet dieselbe für das Chlorür als eben so eigenthümlich als die Eigenschaft der Diastase, das Stärkemehl löslich zu machen, oder die Wirkung des Fermentes auf Zucker.

Loewel hat in seiner bereits citirten Abhandlung eine chemische Erklärung dieser Erscheinung versucht. Er glaubt, dass das Chlorür vermöge seiner beträchtlichen Affinität zum Chlor ein Drittel desselben dem Chloride entziehe, um sich selbst in salzsaures Oxyd zu verwandeln, wodurch es eine eben so grosse Menge von Chlorür erzeugt als zur Lösung angewandt wurde, welche nun auf eine neue Quantität Chlorid eben so wieder einwirkt, und dass auf diese Weise sich allmählig die Wirkung durch die ganze Masse fortpflanze, eben so wie in den Bleikammern das Stickoxydgas Quantitäten von schwefliger Säure in Schwefelsäure verwandelt, die die Grenzen chemisch äquivalenter Massen bei weitem überschreiten.

Wie es sich nun immerhin mit dieser Erklärung verhalten möge, so hat sie mich auf die Idee eines Versuchs geführt, welcher eine sehr merkwürdige Thatsache in die Geschichte des Chromchlorids einreiht. Ich stellte mir die Frage, ob sich nicht, wenn, wie Loewel glaubt, das Chromchlorür in der Art wirkt, dass es dem Chloride Chlor entzieht, dasselbe auch durch andere Körper, welche zum Chlor starke Affinität äussern, erreichen lasse. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; Zinnchlorür bewirkt sowohl in der Kälte wie in der Wärme die Löslichkeit des Chromchlorids in Wasser.

Ich löste 0,005 Grm. Zinn in Salzsäure, reducirte diese Lösung mit Wasser und fügte 1 Grm. Chlorid hinzu. Nachdem ich einige Zeit gekocht hatte, war Alles aufgelöst.

Eben so bewirkten 5 Milligrm. von freier Salzsäure wohl befreiten Zinnchlorürs die Auflösung von 1 Grm. Chromchlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur verursachte das Zinnchlorür die Auflöslichkeit einer sehr beträchtlichen Menge des Chlorids im Verlaufe von ein paar Tagen. Schon nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit stark grün gefärbt, und Reagentien zeigen viel Chrom darin an.

Diese Auflöslichkeit ist nun allerdings nicht so schnell als beim Chromchlorür, allein sie findet, wie bei jenem, bei gewöhnlicher Temperatur und bei höchst geringen Mengen statt. Wie wir sahen, fand sie bei Anwendung von 5 Milligrm. Zinnchlorür statt, allein es wird sich dieselbe auch noch durch eine viel *geringere* Menge erreichen lassen.

Noch andere und weniger chlorbindende Körper, als Eisenchlorür, Kupferchlorür, unterschwefligsaures Natron, bewirken ebenfalls die Auflöslichkeit des Chromchlorids, aber weniger leicht als das Zinnchlorür.

Solche Chlorverbindungen dagegen, welche mit Chlor gesättigt sind, wie die Chloralkalien, Salmiak, Zinnchlorid, haben gar keine Wirkung auf das Chromchlorid. Dieser Umstand scheint für die Erklärung von Loewel sehr günstig; allein ohne auf diesen Gegenstand durch Hypothesen weiter eingehen zu wollen oder eine andere Theorie anzunehmen oder zu verwerfen, begnüge ich mich hiermit nur die Versuche, auf welche sie mich führte, bekannt zu machen, welche dahin zu deuten scheinen, dass sich dieses Phänomen auf die gewöhnlichen chemischen Reactionen, wennschon es sich davon zu entfernen schien, zurückführen lasse.

XXXVIII.

Untersuchung über eine neue Reihe von Säuren, welche Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff enthalten.

Von

E. Frémy.

Auszug.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. III. Série. IV. Année. Tom. VIII. Septbr.* 1845.)

Frémy hat schon früher die Zusammensetzung einiger Körper bekannt gemacht, welche bei Einwirkung von salpetriger und schwefliger Säure auf Basen entstehen. Die Fortsetzung dieser Arbeit führte den Verf. auf die Entdeckung einer neuen Reihe von Körpern, welche, den organischen, Stickstoff enthaltenden Körpern analog, vier Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel statt der Kohle enthalten. Frémy nennt diese Verbindungen Schwefelstickstoff-Körper.

Diese Verbindungen können nun Säuren oder indifferente Stoffe sein. Die vorliegende Abhandlung enthält als erste Arbeit über diese Körper die vorzüglichsten von sauren Eigenschaften.

Unter den verschiedenen Umständen, welche die Vereinigung des Schwefels, Sauerstoffes, Stickstoffes und Wasserstoffes veranlassen, ist die Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaure Alkalien gewiss eine der merkwürdigsten.

Lässt man einen Strom von schwefliger Säure in eine Auflösung von salpetrigsaurem Kali treten, so entsteht nicht, wie man glauben könnte, ein Gemenge von salpetrigsaurem und schwefligsaurem Kali, sondern es treten die Elemente der Bestandtheile mit denen des Wassers zusammen, um eine neue Reihe von quaternären Säuren zu bilden, welche sämmtlich aus Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, in übrigens sehr nach den Mengen der angewandten Säuren wechselnden Verhältnissen, bestehen.

Der Verfasser macht dann noch darauf aufmerksam, dass, je nachdem man die obigen Reactionen modificirt, nach der Art und Weise organischer Verbindungen andere Körper entstehen, welche oft ausgezeichnet krystallisiren und einige Fragen von grossem theoretischen Interesse herbeiführen.

Bei der Benennung dieser Körper wurde vorläufig nur das Princip befolgt, die Gegenwart von Schwefel und Stickstoff darin zu bezeichnen, und eine exactere Nomenclatur bis auf genauere Kenntniss dieser Körper verschoben. Die Elemente dieser Körper wurden durch genaue und variirte Methoden und die Formeln stets durch sehr zahlreiche Analysen bestimmt.

Die vorzüglichsten dieser Salze erhält man, indem man in eine sehr concentrirte und stark alkalische Auflösung von salpetrigsaurem Kali einen Strom von schwefliger Säure leitet.

Das erste Salz, welches sich aus der alkalischen Lösung absetzt, giebt, wenn man es mit schwefliger Säure weiter behandelt, ein neues Salz und aus diesem kann man durch dasselbe Verfahren wiederum noch andere ableiten.

Zur Darstellung der Säure, welche diese Salze enthalten, ist, wie man sieht, die Gegenwart von Kali nothwendig; die Salze krystallisiren leicht und dienten zur Darstellung der isolirten Säure, welche dann mit anderen Basen verbunden wurde.

Das Salz, welches bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrigsaures Kali zuerst entsteht, hat die Formel $S_3NH_3O_{12}$, $3KO$; Frémy nennt dasselbe *sulphazinigsaures Kali* (*Sulphazit de potasse*). Die Entstehung desselben ist leicht zu erklären.

Man sieht, dass die sulphazinige Säure durch Vereinigung von 3 Aeq. schwefliger Säure, 1 Aeq. salpetriger und 3 Aeq. Wasser zu entstehen scheint;

$$3\,SO_2 + NO_3 + 3\,HO = S_3NH_3O_{12}.$$

Frémy überzeugte sich, dass noch andere Schwefelstickstoffsäuren existiren, welche 1 und 2 Aeq. schwefliger Säure enthalten, konnte dieselben aber nicht isoliren.

Löst man das vorige Salz von Neuem in einer alkalischen Flüssigkeit und behandelt man dieses weiter mit schwefliger Säure, so erhält man ein neues Salz, welches in schönen Nadeln krystallisirt. Frémy nennt dasselbe *Kali-Sulphazat* und giebt dafür die Formel:

$$S_4NH_3O_{14}, 3\,KO.$$

Sie zeigt, dass die darin existirende Säure (*Acide sulphazique*) sich von der vorigen nur durch 1 Aeq. schwefliger Säure unterscheidet.

Die verschiedenen Schwefelstickstoffsäuren können sich oft zu Doppelsalzen vereinigen. Ein Doppelsalz der Art zeigte sich so zusammengesetzt, dass man es als eine Verbindung von Kali-Sulphazat und Sulphazit betrachten kann, und erhielt den Namen *Kali-Metasulphazat.* Dieses Salz wird durch Wasser in seine beiden Bestandtheile zersetzt.

Ein durch seine schöne Krystallisation und die Producte, welche daraus abgeleitet werden können, besonders ausgezeichnetes Salz ist das folgende; man erhält es, wenn man das Kalisulphazat mit schwefliger Säure behandelt. Die Formel desselben ist:

$$S_5NH_3O_{16}, 3\,KO.$$

Frémy nennt dieses Salz *Kali-Sulphazotat.* Es ist dadurch entstanden, dass das Kalisulphazat 1 Aeq. schwefliger Säure aufgenommen hat. Dieses Salz wird durch Wasser zersetzt. Die Auflösung desselben, welche anfangs alkalisch ist, wird binnen Kurzem stark sauer. Diese Eigenschaft besitzt ein anderes Salz dieser Art, welches ich für $S_5NH_3O_{16}, 2\,KO, 2\,HO$ halte, in noch höherem Grade.

Nach einiger Zeit ist diese Zersetzung vollständig. Man findet in der Flüssigkeit zweifach-schwefelsaures Kali, schweflige Säure und ein neues schwefelstickstoffsaures Salz, welches viel-

leicht das merkwürdigste in der ganzen Reihe dieser Körper ist. Die Formel desselben ist $S_2 N H_2 O_7, K O$. Es krystallisirt in 6seitigen Blättern und die folgende Gleichung zeigt seine Entstehungsweise:

$$S_5NH_3O_{16}, 2KO, 2HO = 2SO_3, KO, 2HO + S_2NH_2O_7, KO + SO_2.$$

Die Sulphazidinsäure wurde isolirt dargestellt. Sie hat sehr bestimmte Charaktere, welche sie von allen bekannten Säuren unterscheiden. Sie ist sehr stark sauer und zersetzt sich unter vielen Umständen in Sauerstoff und zweifach-schwefelsaures Ammoniak. Wenn man sie mit Braunstein in Berührung bringt, so löst sich derselbe unter Aufbrausen von entwickeltem Sauerstoffgas. Ausser dem Wasserstoffhyperoxyd thut dieses kein Körper weiter. Endlich kann man die Sulphazidinsäure und die Sulphazidate auch dem Wasserstoffhyperoxyd in sofern an die Seite stellen, als sie wie jenes sich durch den Contact mit fein vertheilten Körpern und Metalloxyden zersetzen. Die Classe dieser Körper, deren Wichtigkeit Thénard vorausgesagt hatte, vermehrt sich somit täglich.

Nicht weniger interessant als die Einwirkung des Wassers ist die der oxydirenden Körper auf die Sulphazotate. Behandelt man sulphazinsaures Kali mit Bleioxyd oder Silberoxyd, so bekommt die Flüssigkeit eine schöne violette Farbe, und das Oxyd wird unmittelbar reducirt.

Durch den Einfluss des Sauerstoffes zersetzte sich das Sulphazotat in zwei neue Salze.

Das erste ist kaum in kaltem Wasser löslich. Es krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln und löst sich mit violetter Farbe in heissem Wasser, wie übermangansaures Kali.

Dieses Salz nennt Frémy *sulphazilsaures Kali.* Seine Formel ist $S_4 N H O_{12}, 2 K O$.

Es hat einige von den übrigen sehr verschiedene Eigenschaften. Es ist gefärbt, während die anderen farblos sind. Es zersetzt sich bei einer geringen Temperaturerhöhung; wenn man es auf 110° erhitzt, so schmilzt es; Säuren zersetzen es, Alkalien geben ihm im Gegentheil eine bedeutende Beständigkeit.

Das zweite Salz, welches sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf sulphazinsaures Kali bildet, ist sehr löslich in Wasser, *es krystallisirt* in rhomboïdischen Prismen von vollkommener

Regelmässigkeit. Es ist durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Salpetersäure, welche die übrigen Schwefelstickstoffsäuren leicht zersetzt, übt auf dieses Salz keine Wirkung aus. Frémy nennt dieses Salz *metasulphazilsaures Kali.* Seine Formel ist:

$$S_6 N H_3 O_{20}, 3 K O.$$

Die Entstehungsweise dieses Salzes ist leicht zu erklären. Das Silberoxyd tritt den Sauerstoff aus 2 Acq. desselben ab, welche an das sulphazinsaure Kali treten, wie man aus folgender Gleichung sieht:

$$2(S_8 N H_3 O_{16}, 3 K O) + 2 Az O = S_6 N H_3 O_{20}, 3 K O + S_4 N H O_{12}$$
$$+ 2 K O + K O + 2 H O + 2 Ag.$$

Bei dieser Reaction übt daher das Silberoxyd eine ähnliche Oxydation aus, wie sie mehrere Beispiele in der organischen Chemie zeigen.

Mit dem Namen *Kali-Metasulphazotat* bezeichnet Frémy noch ein Salz dieser Reihe, welches sich als ein Doppelsalz von sulphazinsaurem und sulphazotinsaurem Kali betrachten lässt, und geht dann zu denjenigen Salzen über, die in seiner frühern Abhandlung bereits mit dem Namen der Sulphammonate bezeichnet sind. Sie entstehen constant, wenn man ein salpetrigsaures Alkali mit einem Ueberschuss von schwefliger Säure behandelt.

Die Formel der neutralen sulphammonsauren Salze ist:

$$S_8 N H_3 O_{22}, 4 M O.$$

Die Sulphammonsäure unterscheidet sich demnach von der Sulphazotinsäure durch 3 Aeq. schwefliger Säure und ihre Zusammensetzung kann man aus 8 Aeq. schwefliger Säure, 1 Aeq. salpetriger Säure und 3 Aeq. Wasser erhalten:

$$\underset{\text{Sulphammonsäure.}}{S_8 N H_3 O_{22}} = 8 S O_2 + N O_3 + H_3 O_3.$$

Viele Salze der Sulphammonsäure haben sehr charakteristische Eigenschaften. Das Kalisalz, welches sehr wenig in Wasser löslich ist, kann als Reagens auf Kali gebraucht werden. Man giesst die Lösung von sulphammonsaurem Ammoniak in die Flüssigkeit, welche man auf Kali prüfen will. Sie sind wenig constant, das Doppelsalz von sulphammonsaurem Baryt und Ammoniak zersetzt sich mit einer solchen Wärmeentwickelung, dass organische Körper dabei verbrannt werden können.

Die Sulphammonate werden wie die übrigen Schwefelstickstoffsäuren durch Wasser zersetzt, sie können dabei wiederholt 2fach-schwefelsaures Kali abgeben, um neue Schwefelstickstoffsäuren zu bilden, und ihr letztes Zersetzungsglied ist ein schwefelsaures Salz und schwefelsaures Ammoniak.

Lässt man z. B. eine Auflösung von sulphammonsaurem Kali, welche anfangs neutral ist, einige Tage lang stehen, so wird sie sauer, es entsteht zweifach-schwefelsaures Kali und ein Salz, welches Frémy *metasulphammonsaures Kali* nannte und dessen Formel die folgende ist:

$$S_6\,N\,H_3\,O_{16},\ 3\,K\,O.$$

Dieses Salz ist wenig beständig und verliert, wenn man es in siedendes Wasser bringt, ein Aeq. zweifach-schwefelsaures Kali und verwandelt sich in ein neues Salz, dessen Zusammensetzung

$S_4\,N\,H_3\,O_{10},\ 2\,K\,O$ ist.

Endlich verwandelt sich dieses durch länger fortgesetztes Kochen in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak.

Die auf den in dieser Abhandlung kurz angedeuteten Wegen erhaltenen Verbindungen sind nebst den vorzüglichsten, durch verschiedene nicht energisch einwirkende Einflüsse daraus abgeleiteten in folgender Uebersicht enthalten:

Sulphazinige Säure	$S_3NH_3O_{12}$	Kalisalz	$S_3NH_3O_{12}+KO.$
Sulphazinsäure	$S_4NH_3O_{14}$	Kalisalz	$S_4NH_3O_{14}+KO.$
Metasulphazinsäure	$S_7N_2H_6O_{26}$	Kalisalz	$S_7NH_6O_{26}+6KO,\ 2HO.$
Sulphazotinsäure	$S_5NH_3O_{16}$	Kalisalz, basisches	$S_5NH_3O_{16},\ 3KO.$
		Kalisalz, neutrales	$S_5NH_3O_{16},\ 2KO,\ HO.$
		Kali- u. Blei-Doppelsalz	$2(S_5NH_3O_{16})\,6KO,3PbO.$
		Kali- u. Blei-Doppelsalz, basisches	$S_5NH_3O_{16},\ 5PbO,\ KO.$
		Kali-u.Baryt-Doppelsalz, krystall.	$2(S_5NH_3O_{16})\,6BaO,\ 3KO.$

Metasulphazotinsäure	$S_8N_2H_6O_{28}$	Kalisalz	$S_8N_2H_6O_{28}$, $6KO + 2HO$.
Sulphazilsäure	S_4NHO_1	Kalisalz	S_4NHO_{12}, $2KO$.
Metasulphazilsäure	$S_6NH_3O\ _0$	Kalisalz	$S_6NH_3O_{20}$, $3KO$.
Sulphazidinsäure	$S_2NH_2O_7$	Kalisalz	$S_2NH_2O_7$, KO.
		Barytsalz, basisches	$S_2NH_2O_7$, $2BaO$.
Sulphammonsäure	$S_8NH_3O_{22}$	Kalisalz	$S_8NH_3O_{22}$, $4KO + 3HO$.
		Kali-u.Baryt-Doppelsalz	$S_8NH_3O_{22}$,$3BaO$,$KO + 6HO$.
		Ammoniaksalz	$S_8NH_3O_{22}$, $4(NH_3, HO)$.
		Ammoniak- und Baryt-Doppelsalz	$S_8NH_3O_{22}$, $3BaO$, NH_3, HO.
Metasulphammonsäure	$S_6NH_3O_{16}$	Kalisalz	$S_6NH_3O_{16}$, $3KO$.
Sulphamidinsäure	$S_4NH_3O_{10}$	Kalisalz	$S_4NH_3O_{10}$, $2KO$.

Die in dieser Abhandlung mit dem Namen Schwefelstickstoffsäuren bezeichnete Classe von Säuren umfasst 11 aus Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehende Säuren.

Alle diese Körper sind sehr leicht zersetzbar, im Allgemeinen bewirken schon fein zertheilte Körper diese Zersetzung. Unter ihren Zersetzungsproducten befindet sich immer schweflige Säure oder Schwefelsäure, an Ammoniak gebunden. Die Säuren sind zuweilen mehrbasisch. Sie haben dazu die Eigenschaft, Doppelsalze zu bilden, in hohem Grade. Ihre Salze sind alkalisch oder neutral; kocht man sie aber mit Wasser, so verwandeln sie sich in saure schwefelsaure Salze und Ammoniaksalze. Die Barytverbindungen dieser Säuren sind im Allgemeinen unlöslich, während die Strontianverbindungen löslich sind, was man als Reaction benutzen kann.

XXXIX.

Ueber die Verminderung des specifischen Gewichtes, welche die Porcellanmasse beim Brennen, ungeachtet des Schwindens, erleidet.

Von

G. Rose.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Al. Brogniart macht uns in seinem wichtigen Werke über Thonwaarenfabrication *) mit der Thatsache bekannt, dass die Porcellanmasse im schwach gebrannten, ungaaren Zustande ein höheres specifisches Gewicht habe als im stark gebrannten, gaaren Zustande; eine Thatsache, die, ehe man weiter darüber nachdenkt, auffallen kann, da die Porcellanmasse bekanntlich beim Brennen im Gutofen schwindet, d. h. einen kleinern Raum einnimmt, und also nach dem Brennen ein höheres specifisches Gewicht haben sollte als vorher.

Die Versuche wurden, auf Brogniart's Veranlassung, in dem Laboratorium der Porcellanfabrik von Sèvres bei Paris von A. Laurent angestellt, und später noch von Malaguti und Salvétat mit demselben Erfolge wiederholt, und sind nun in dem Werke von Brogniart in einer besondern Tabelle (No. VIII) zusammengestellt. Man ersieht daraus z. B., dass das Porcellan von Sèvres, wenn es im Verglühofen schwach gebrannt ist, ein specifisches Gewicht 2,619 hat, dass dasselbe jedoch, wenn das Porcellan im Gutofen stark, aber nur halb gebrannt wird, bis auf 2,440, und wenn es gaar gebrannt wird, bis auf 2,242 herabsinkt. Auf eine ähnliche Weise verhalten sich alle übrigen Porcellan- und Steingutmassen.

Brogniart giebt keine Erklärung dieser Thatsache; er begnügt sich, sie als wohlbegründet und sicher hinzustellen, und bemerkt nur darüber in einer Note, dass man die Aenderung im specifischen Gewichte nicht einer etwanigen Entweichung von Wasser oder von einem andern Körper zuzuschreiben habe, da sehr genaue Versuche ihn überzeugt hätten, dass verglühtes Porcellan beim Brennen im Gutofen nichts von seinem Gewichte verliere.

---

*) *Traité des arts céramiques ou des poteries. Paris* 1844. *V. I. p.* 282.

Diess veranlasste Hrn. G. Rose, einige Versuche mit dem Berliner Porcellan anzustellen, um zu sehen, ob sich dasselbe eben so verhalte, und um wo möglich die Ursache dieser Erscheinung auszumitteln. Die Versuche wurden ihm durch die Unterstützung und die lebhafte Theilnahme des Directors der Berliner Porcellanfabrik, Hrn. Frick, möglich. Er erhielt von Hrn. Frick 9 verschiedene Proben Porcellan, von denen die Probe No. 1 nur verglüht, No. 9 bis zum Erkalten im Gutofen gelassen, die übrigen aber nur resp. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Stunden im Gutfeuer geblieben waren.

Die Proben No. 1—4 waren weich, leicht zerbrechbar und an der Zunge hängend, die ersteren von ihnen im stärkeren, die letzteren im geringeren Grade; die Probe No. 5 haftete nicht mehr an der Zunge und hatte schon ziemlich dieselbe Härte wie alle folgenden, sie war aber im Bruche noch matt; eben so verhielt sich auch No. 6, dagegen 7 und 8 schon in allen Eigenschaften mit No. 9 übereinkamen. Bei allen diesen Proben waren aber im Bruche mit blossen Augen mehr oder weniger häufige Poren wahrzunehmen, so dass es nöthig war, um für die Bestimmung des specifischen Gewichtes ein constantes Resultat zu erhalten, die Proben vorher zu pulvern.

Hr. G. Rose fand auf diese Weise das specifische Gewicht
der verglühten Porcellanmasse = 2,613
von No. 3 = 2,589
- No. 4 = 2,566
- No. 9 = 2,452.

Die Proben No. 5—9, die nicht mehr an der Zunge hafteten, wurden auch in Stücken gewogen und auf diese Weise das specifische Gewicht gefunden:

von No. 5 = 2,310
- No. 6 = 2,374
- No. 7 = 2,347
- No. 8 = 2,334
- No. 9 = 2,345.

Hieraus ersieht man, dass die verglühte Berliner Porcellanmasse dasselbe specifische Gewicht hat als die von Sèvres, denn die Zahlen 2,613 und 2,619 sind so wenig verschieden, dass man den Unterschied wohl unberücksichtigt lassen kann; dass aber das

gaar gebrannte Berliner Porcellan noch schwerer ist als das von Sèvres, und zwar in dem Verhältniss von 2,452 : 2,242. Es ist aber vielleicht dieser Unterschied weniger auffallend als die obige Uebereinstimmung, da die Berliner und Sèvres-Porcellanmassen nicht allein in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sind, sondern auch die Temperatur in dem Gutofen der Berliner Porcellan-Fabrik in dem Maasse höher ist als in dem der Sèvres-Porcellan-Fabrik, dass das Sèvres-Porcellan in dem Berliner Gutofen zusammensinkt. Indessen kann die Ursache des hohen specifischen Gewichtes des Berliner Porcellans in Vergleich mit dem des Sèvres-Porcellans nicht auf einem Irrthume beruhen, da, obgleich der Verf. den Versuch nicht wiederholt hat, der Versuch mit dem ganzen Stücke ein specifisches Gewicht von 2,345 geliefert hat, das zwar, wegen der eingeschlossenen Poren des Stücks, geringer als das des Pulvers, aber immer noch viel höher ist als das des Sèvres-Porcellans *).

Wenn aber auch die Versuche mit dem Berliner Porcellan nicht ganz gleiche Resultate gegeben haben als mit dem Sèvres-Porcellan, so haben sie doch das Resultat vollkommen bestätigt, dass das gaar gebrannte Porcellan ein geringeres specifisches Gewicht hat als das ungebrannte.

Um über die Ursache dieser Erscheinung Aufschluss zu erhalten, machte Hr. G. Rose erst einige Versuche, um sich ebenfalls zu überzeugen, ob während des Brennens keine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung des Porcellans vor sich ginge. Er stellte deshalb zuerst einen Versuch mit dem einen Gemengtheil des Porcellans, dem Feldspath, an, da dessen Zusammensetzung genau gekannt ist. 17,0045 Grammen Adular vom St. Gotthardt wurden in einem Platintiegel in dem Gutofen der königlichen Porcellanfabrik geschmolzen. Der Adular war hierdurch in ein weisses Glas umgeändert, das, wie diess bei allen Varietäten des Feldspaths der Fall ist, voller kleiner Blasen war. Sein Gewicht betrug nun 16,9950 Grammen, es hatte also verloren 0,0095 Grm. oder 0,056 Proc., ein Verlust, der so unbedeutend ist, dass er wohl übersehen werden kann.

---

*) Der Unterschied in dem specifischen Gewichte der übrigen Proben, die in Stücken gewogen sind, rührt offenbar auch von diesen Poren her, die in den verschiedenen Stücken leicht in verschiedener Menge sich finden können, und würde gewiss, wenn die Proben in Pulverform gewogen wären, *fortgefallen sein.*

Einen andern Versuch mit dem Porcellan selbst stellte zu gleicher Zeit Hr. Frick an. Eine kleine Platte von verglühter Porcellanmasse wurde im Gutofen gebrannt. Sie wog vor dem Brennen 240 Gran und hatte nach dem Brennen nur den unbedeutenden Verlust von $\frac{1}{16}$ Gran erlitten.

Es war also auch durch diese Versuche dargethan, dass die Aenderung des specifischen Gewichtes, die das Porcellan durch das Brennen erleidet, von einer Aenderung in der chemischen Zusammensetzung nicht herrühren könne, und es lag nun nahe, sie ganz oder zum Theil in der Aenderung des Aggregatzustandes zu suchen, indem die Porcellanmasse beim Brennen in den glasigen Zustand übergeht, und es durch Magnus und Bischoff u. s. w. bekannt ist, dass viele krystallisirte Körper, wenn sie geschmolzen werden und beim Erkalten ein Glas bilden, ein geringeres specifisches Gewicht erhalten, wenn sich auch sonst ihre chemische Zusammensetzung ganz gleich bleibt. Um zu untersuchen, ob jene Aenderung überhaupt oder nur allein diesem Umstande zuzuschreiben sei, musste zuerst das specifische Gewicht der Gemengtheile der Porcellanmasse vor und nach dem Schmelzen untersucht werden.

Die Masse des Berliner Porcellans besteht nur aus einem Gemenge von Porcellanerde und Feldspath, die beide vorher für sich allein geschlämmt werden. Nach den Mittheilungen von Hrn. Frick werden hierbei auf 198 Pfund Porcellanerde, welche 7,2 Proc. Wasser enthält, 58 Pfund Feldspath, d. h. auf 76,01 Proc. wasserfreier Porcellanerde 23,99 Proc. Feldspath genommen. Quarz und andere Zusätze finden nicht statt, da die Porcellanerde aus den Gruben von Morl bei Halle bezogen wird, also aus zersetztem Porphyr besteht und deshalb auch im geschlämmten Zustande viel mehr eingemengten Quarz enthält als die Porcellanerde, die sich aus verwittertem Granite bildet, wie z. B. die von Aue bei Schneeberg in Sachsen. Der Feldspath ist sogenannter gemeiner Feldspath aus dem Granite der Gegend von Hirschberg in Schlesien.

Hr. G. Rose untersuchte zuerst das specifische Gewicht des Glases, in welches der obenerwähnte Adular vom Gotthardt beim Schmelzen im Gutofen übergegangen war. Da es ganz mit Blasen erfüllt war, so musste es zu diesem Versuche auch gepulvert werden; sein specifisches Gewicht betrug aber in diesem Zustande

2,387; im krystallisirten Zustande beträgt es dagegen nach Abich 2,5756.

Ein ähnliches Resultat gab auch der geschlämmte Feldspath, wie er auf der hiesigen Fabrik benutzt wird, so wie auch nach Abich's Versuchen der glasige Feldspath.

Das specifische Gewicht des ersteren fand der Verf. 2,592, und nachdem er in dem Gutofen zu Glas geschmolzen war, 2,384. Das specifische Gewicht des krystallisirten glasigen Feldspaths von Ischia beträgt nach Abich 2,5972, zu Glas geschmolzen 2,4008 *).

Bei allen diesen Abänderungen des Feldspaths findet also durch die Schmelzung eine Verminderung im specifischen Gewichte von ungefähr $\frac{1}{13}$ statt.

Mit der Porcellanerde, dem andern Gemengtheil, geht, wenigstens in der Hitze, die der Gutofen der Porcellanfabrik darbietet, eine solche Veränderung wie mit dem Feldspath nicht vor; die Porcellanerde ist in diesem Hitzegrad unschmelzbar, sie backt darin wohl etwas zusammen, lässt sich aber auch nach dem Brennen mit Leichtigkeit zerdrücken und zerreiben. Ihr specifisches Gewicht fand Hr. G. Rose indessen nun ebenfalls etwas geringer, als wenn sie nur kurze Zeit über der Spirituslampe geglüht war. Die auf der hiesigen Fabrik geschlämmte und nachher getrocknete Porcellanerde verlor, im Wasserbade getrocknet, 0,85 Proc., und als sie darauf zweimal zehn Minuten lang über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stark erhitzt wurde, 8,55 Proc. Das specifische Gewicht dieser nur so weit erhitzten Porcellanerde betrug aber 2,633; das Gewicht der in dem Gutofen geglühten Porcellanerde dagegen nur 2,562, und als der Versuch mit derselben Menge noch einmal wiederholt wurde, 2,564.

Hr. G. Rose lässt es dahin gestellt sein, was die Ursache dieses Verhaltens der Porcellanerde ist und ob es möglicher Weise auf einem Irrthume in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der schwach geglühten Porcellanerde beruhen könne; so viel ergiebt sich, dass wenigstens ein Gemengtheil des Porcellans nach dem Schmelzen ein geringeres spec. Gewicht erhält.

*) Vor Kurzem hat auch noch Deville ähnliche Versuche mit dem Feldspath angestellt, die dem Verf. indessen erst bekannt geworden sind, nachdem dieser Aufsatz schon geschrieben war. Deville fand dabei das specifische Gewicht des krystallisirten und zu Glas geschmolzenen Adulars vom *St. Gotthardt* 2,5610 und 2,3512.

Man kann nun zwei Ansichten aufstellen, wie man sich das Porcellan zu denken habe. Dasselbe ist entweder auch im gebrannten Zustande ein Gemenge, also ein Feldspathglas, worin die Porcellanerde als solche enthalten ist, oder die beiden Gemengtheile sind ganz oder zum Theil chemisch mit einander verbunden. Für die erstere Ansicht spricht gewissermaassen die geringe Durchsichtigkeit des Porcellans, so wie auch sein Ansehen unter dem Mikroskop nach den Zeichnungen, die Ehrenberg davon geliefert hat *). In diesem Falle müsste aber das specifische Gewicht des Porcellans, wenn man es aus den specifischen Gewichten der Gemengtheile (Feldspath = 2,384, Porcellanerde = 2,563) und der bekannten Zusammensetzung berechnet, mit dem gefundenen specifischen Gewichte übereinkommen, was aber nicht der Fall ist, denn man erhält auf diese Weise die Zahl 2,518 statt 2,452, also eine grössere Zahl, als der Versuch ergeben hat.

Wahrscheinlich wirken also doch bei dem Brennen der Porcellanmasse die beiden Gemengtheile ganz oder zum Theil (denn die Porcellanerde von Morl ist ja selbst noch ein Gemenge) chemisch auf einander und dehnen sich dabei aus, da ja öfter die chemische Verbindung ein geringeres specifisches Gewicht hat, als sich aus den Bestandtheilen folgern lässt. Diese Ausdehnung, wenn sie in der That stattfindet, kommt noch zu der hinzu, die der glasartige Zustand für sich allein hervorbringt, und beide bewirken dann zusammen die Ausdehnung, die die Porcellanmasse beim Brennen erleidet.

Eine solche Ausdehnung findet also immer statt und das Schwinden der Porcellanmasse beim Brennen im Gutofen ist demnach nur scheinbar und wird nur durch das Wegfallen der leeren Räume in dem Thone, die theils durch die lockere Zusammenhäufung, theils durch das Entweichen des Wassers beim Verglühen entstehen, hervorgebracht.

Der Verf. fügt nun noch einige Bemerkungen über die Ursache hinzu, weshalb die Porcellanerde, die aus den Porphyren sich gebildet hat, in Vergleich mit der, die aus dem Granite entstanden ist, im geschlämmten Zustande mehr Kieselsäure enthält, worüber aber auf die Abhandlung verwiesen werden muss.

*) Poggendorff's Ann. Bd. XXXIX. S. 106.

XL.

Ueber die Lithionsalze.

Von

Rammelsberg.

(Aus den Berichten der Berliner Academie.)

Eine directe Trennungsmethode für die Salze des Natrons und Lithions aufzufinden, war die Veranlassung, mehrere noch wenig oder gar nicht bekannte Lithionverbindungen näher zu untersuchen, namentlich auch ihr Verhalten zu Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkohol, genauer zu prüfen. Bekanntlich giebt es zur analytischen Bestimmung des Lithions, wenn dasselbe neben Natron vorkommt — und das ist in der Natur, wie es scheint, stets der Fall — zwei Methoden: entweder man fällt es in der Form von phosphorsaurem Natron-Lithion, oder man wendet die von Richter erfundene arithmetische Methode der indirecten Analyse an.

Die erste ist aber, wie man schon hie und da bemerkt hat, und wie es die nachfolgenden Versuche deutlich zeigen werden, ganz unbrauchbar für den beabsichtigten Zweck, und die zweite ist, wie man weiss, besonders bei Körpern, deren Atomgewichte nicht sehr verschieden sind, von so vielen Schwierigkeiten in der Ausführung begleitet, dass das Resultat höchstens eine Annäherung genannt werden darf, während ein anderer Nachtheil dieser Methode unstreitig darin liegt, dass sie eine genauere Prüfung der beiden zu trennenden Stoffe und die Kenntniss ihrer anderweitigen Eigenschaften nicht zulässt.

Eine Reihe von Lithionsalzen wurde dargestellt und in ihrer Auflöslichkeit zu Wasser und Alkohol untersucht. Vergleichende Proben mit den entsprechenden Natronsalzen gaben das Resultat, dass diese Löslichkeitsverhältnisse in den gewöhnlichen Mitteln keine Trennung beider Basen gestatten, doch führten sie zur Kenntniss der Zusammensetzung und der übrigen Eigenschaften dieser Salze und ergänzen auf solche Art einige Lücken in der Geschichte der Lithionverbindungen überhaupt.

Neutrales oxalsaures Lithion setzt sich in krystallinischen Rinden ab, ist in 13 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, in Alkohol fast gar nicht löslich, verliert bei 200° die Hälfte seines *Krystallwassers*, von dem es 1 At. auf 2 At. wasserfreien Salzes

enthält ($2\,\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\,\dddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{H}}$), und hinterlässt im Glühen ein kohlehaltiges kohlensaures Lithion.

Das saure Salz schiesst in ziemlich grossen tafelförmigen Krystallen an, welche anscheinend zwei- und eingliedrig sind, sich in 15 Th. Wasser auflösen, bei 200° ihr Krystallwasser verlieren, wobei aber ein Theil der Säure schon zersetzt wird, und überhaupt 3 At. desselben enthalten ($\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\,\dddot{\mathrm{C}}_2 + 3\,\dot{\mathrm{H}}$).

Kohlensaures Lithion, aus einer Auflösung in kohlensaurem Wasser abgeschieden, ist das unveränderte wasserfreie neutrale Salz.

Unterschwefelsaures Lithion stellt man leicht aus schwefelsaurem Lithion und unterschwefelsaurem Baryt dar. Es krystallisirt nicht gut, wird an der Luft feucht und löst sich etwas in Alkohol. Schon bei 100° verliert es von seinem Krystallwasser, dessen es 2 At. enthält ($\dot{\mathrm{L}}\mathrm{i}\,\ddot{\mathrm{S}} + 2\,\dot{\mathrm{H}}$).

Essigsaures Lithion, nicht krystallisirend, leicht in Alkohol auflöslich, schliesst nach dem Trocknen bei 100° noch 2 At. Wasser ein.

Ameisensaures Lithion, dessen kleine nadelförmige Krystalle an der Luft feucht werden und welches in Alkohol löslich ist, verliert zwischen 150 und 170° seinen ganzen Wassergehalt = 2 At.

Jodsaures und bromsaures Lithion hat der Verf. schon früher untersucht und beschrieben.

Neutrales überjodsaures Lithion ist in Wasser ziemlich leicht auflöslich und wird von Alkohol zum Theil in jodsaures Salz verwandelt.

Jodlithium ist äusserst zerfliesslich, bildet aber lange nadelförmige Krystalle, welche 6 At. Wasser enthalten.

Salpetersaures Lithion, bei 100° getrocknet, ist wasserfrei und in Alkohol sehr leicht auflöslich.

Chlorlithium bildet, wenn es in starkem Alkohol aufgelöst wurde, beim Stehen über Schwefelsäure kein Alkoholat, sondern ein neues Hydrat mit 2 At. Wasser, während das von Hermann beschriebene die doppelte Menge enthält.

Durch Alkohol, selbst durch wasserfreien, kann man bekanntlich die Chlorüre von Natrium und Lithium nicht trennen, weil Chlornatrium darin nicht unauflöslich ist. Eben so wenig gelingt diess durch Aether, weil Chlorlithium in demselben sich nur höchst

unbedeutend auflöst. Wohl aber glückte es, ein Trennungsmittel in dem Gemisch aus 1 Th. wasserfreiem Alkohol und 1—2 Th. Aether zu finden. Das Chlornatrium bleibt zurück, während das Chlorlithium sich auflöst, und wenn diese Methode auch keiner absoluten Genauigkeit fähig ist, so theilt sie diess mit den meisten analytischen Trennungsmethoden, und ein Versuch zeigte, dass man nur etwa $1\frac{2}{3}$ Proc. des angewandten Chlornatriums dabei verliert, welche mit in die Auflösung übergehen.

Die Kenntniss dieser Trennungsmethode lieferte nun ein Mittel, die Zusammensetzung des *phosphorsauren Natron-Lithions* näher zu untersuchen, des interessantesten Lithionsalzes, welches Berzelius bekanntlich zur Entdeckung dieses Alkali's zuerst benutzt hat.

Nach einer vor 20 Jahren publicirten Analyse dieses Chemikers schien dieses Salz eine Verbindung von gleichen Atomen neutraler Phosphate von Natron und Lithion ($\dot{N}a_2 \dddot{\overline{P}} + \dot{L}i_2 \dddot{\overline{P}}$) zu sein, wonach sein Lithiongehalt $12\frac{1}{3}$ Proc. betragen würde.

Der Verf. hat eine ganze Reihe von Versuchen über die Quantität dieses Doppelsalzes angestellt, welche man aus gewogenen Mengen Chlorlithium, kohlensaurem und schwefelsaurem Lithion erhält, und sich dabei theils des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, theils der reinen Phosphorsäure bedient. Er fand dabei, dass die Bildung dieses Salzes nur bis zu einer durch die gegenseitigen Affinitäten bedingten Grenze vor sich geht, und dass, so oft man auch das Abdampfen und Wiederauflösen wiederholen mag, doch immer ein Theil Lithion in der Flüssigkeit bleibt.

100 Th. Chlorlithium gaben sehr variirende Mengen des Doppelsalzes, von 90—144 Theilen, während sie, wenn letzteres die bis jetzt dafür angenommene Zusammensetzung wirklich besässe und das Lithion vollständig dadurch abgeschieden würde, 280 Th. hätten liefern müssen.

Die Ursache der viel geringeren Menge phosphorsauren Natron-Lithions, welche man erhält, liegt aber nicht blos darin, dass ein Theil Lithion nicht abgeschieden wird, sondern vorzüglich in der stets wechselnden Zusammensetzung dieses Salzes, was die relativen Mengen beider Basen betrifft, und wodurch allein schon es zu quantitativen Bestimmungen unbrauchbar wird.

Das Resultat von sechs verschiedenen Analysen ist, dass das alz ein *dreibasisches* ist, d. h. stets 3 At. Basis enthält, und in er That fällt es selbst nach dem stärksten Glühen die Silbersalze och rein gelb, was nach der bisherigen Formel gar nicht möglich väre.

Natron und Lithion ersetzen einander als isomorphe Körper, ınd diess in dem Grade, dass man ihre Menge selten constant indet, wenn auch die Bildung des Salzes unter denselben Bedingungen vor sich ging. Der Lithiongehalt wurde nie unter 22 und nie über 32 Proc. gefunden.

XLI.

Notiz über die Eigenschaft der geschmolzenen Bleiglätte, Sauerstoff zu absorbiren, und einige Umstände, welche die Entstehung der Glätte bei der Cupellation im Grossen begleiten.

Von

F. Leblanc.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. T. VIII. Sept.* 1845.)

Bekanntlich wendet man die Cupellation an, um Silber von Blei zu trennen. Die Cupellation im Grossen, das Abtreiben, unterscheidet sich von derjenigen, welche man im Kleinen beim Probiren anwendet, dadurch, dass man dabei, statt das durch den Luftzutritt und erhöhte Temperatur gebildete und geschmolzene Bleioxyd von der Capelle einsaugen zu lassen, dasselbe in dem Maasse, wie es sich bildet, durch eine Rinne abfliessen lässt, welche man immer im Niveau der geschmolzenen Masse erhält.

Die Substanz, woraus man die Capelle verfertigt, muss der auflösenden Wirkung der Glätte so viel als möglich widerstehen und dieselbe nicht einsaugen.

Die Oxydation wird durch ein auf die Oberfläche gerichtetes Gebläse unterhalten.

Während meines Aufenthaltes zu Poullaouen hatte ich Gelegenheit, mehrere *Operationen* der Art zu beobachten und einige

Erfahrungen zu sammeln, welche nicht ohne wissenschaftliches Interesse zu sein scheinen.

Die Bleiglätte muss, so wie sie im Handel gesucht wird, gewisse Eigenschaften haben, die man bis zu einem gewissen Grade durch zweckmässiges Leiten der Dauer des Abkühlens, nachdem sie aus dem Ofen geflossen ist, willkührlich hervorbringen kann. Schnell abgekühlte Bleiglätte ist gelb oder gelbgrün. Sie nimmt beim langsamen Erkalten unter den von Fournet angegebenen Umständen eine bestimmte Structur an, ändert ihre Farbe und gewinnt das Ansehen, was man im Handel fordert.

Ich stellte in Bezug auf die chemischen und physikalischen Modificationen, welche hierbei eingetreten sind, einige Versuche an, welche weiter unten beschrieben sind und mir die Ansichten, welche man über diese Erscheinung hat, zu ändern scheinen.

Fournet nimmt an, dass die schmelzende Glätte Sauerstoff aufnehme, um sich höher zu oxydiren, und dieses zwar bei einer Temperatur, welche höher ist als diejenige, bei welcher sich die Mennige zersetzt. Derselbe nimmt an, dass die rothe, im Handel gesuchte Glätte ihre Eigenschaften einem grösseren Sauerstoffgehalte verdanke.

Diese Meinung von Fournet theilte Thénard nicht. Dieser berühmte Chemiker verwarf die Ansicht, dass das Blei bei der Temperatur des Treibofens sich höher oxydiren könne, und hielt eine Auflösung des Sauerstoffgases in der geschmolzenen Bleiglätte in der Art für möglich, wie diese beim geschmolzenen Silber stattfindet. Dieser Sauerstoff tritt dann bei langsamem Erkalten an die Glätte, bei schnellem Abkühlen scheidet er sich aus.

Hr. Pernolet, Director der Bergwerke und Hütten zu Poullaouen und Huelgoat, hatte schon die Bemerkung gemacht, dass geschmolzene Bleiglätte, je nach der Periode ihrer Production, veränderliche Mengen eines Gases enthalte, das sie beim Erkalten entwickelt. Ich hatte Gelegenheit, dieses Gas mit Berücksichtigung der verschiedenen Zustände und Reinheit der Glätte sammeln zu können, und ich habe das gesammelte Gas analysirt. Diese Untersuchung bestätigte durchaus die Ansicht Thénard's, dass dieses absorbirte Gas Sauerstoff sei. Das gesammelte Gas war in der That fast reines Sauerstoffgas, die Analyse gab 82—90 Procent. Es lässt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, ob der *übrige Stickstoff* nicht von einer geringen Menge Luft herrührt;

bei demselben mit Silber angestellten Versuche erhielt ich nie über 90 Procent durch Phosphor absorbirbares Gas.

Die von der Glätte aufgelöste Menge Sauerstoff ist zu beträchtlich, als dass man sie dem Silbergehalte derselben zuschreiben könnte.

Diese Menge beträgt mehr als 50 Cb. Centim. für ein Kilogrm., trotz der unvermeidlichen Verluste bei der Methode. Die reichsten Glätten enthielten aber nicht über 0,001 bis 0,0015 Silber.

Es scheint mir daher ausgemacht zu sein, dass die Bleiglätte als eine bei der Ofentemperatur unoxydirbare Materie den Sauerstoff in der Art, wie es beim Silber stattfindet, auflöse und dass sie sich dabei wie andere mit Gasen in Berührung gebrachte Flüssigkeiten verhalte.

Die schwarzen oder unreinen Glätten haben nach meinen Versuchen nicht die Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, wenigstens waren die gefundenen Mengen so gering, dass man sie als zufällig betrachten muss. Ausserdem erhielt ich ihn zu dem zugleich gefundenen Stickstoff fast in dem Verhältniss der atmosphärischen Luft. Dieser Umstand ist ganz natürlich, da diese Glätten oxydirbare Materien enthalten.

Es ist die Frage, ob diese Auflöslichkeit des Sauerstoffes der Bleiglätte allein zukomme und ob sie nicht vielmehr eine allgemeinere Eigenschaft von feuerflüssigen Körpern sei. Dieses Phänomen hat vielleicht Bedeutung für die Geologie.

Um hier nicht die Grenzen des vorliegenden Gegenstandes zu überschreiten, will ich mich damit begnügen, die Verhältnisse weiter zu verfolgen, welche im Innern der Masse, welche den Sauerstoff eingeschlossen enthält, bei ihrem Erkalten, indem sie aus dem Ofen treten, stattfinden können.

Zu Poullaouen werden die Glätten, nach ihrem Austritte aus dem Ofen, wenn sie hinreichend rein abfliessen, in eisernen Töpfen von 30 Litern Inhalt gesammelt. Die Glätte wird auf der Oberfläche bald fest und zeigt hier eine gelbe oder gelbgrüne Farbe. Nach einigen Stunden, oft schon nach einer halben Stunde, zerreisst die Glätte nach allen Richtungen und treibt sich zu einer bröcklichen Masse auf, welche krystallinisch und von deutlich röthlicher Farbe ist. Nur die obere, schnell erkaltete Kruste behält ihre Farbe und *Cohärenz*. Nur die rothe zermahlene Glätte

kommt in den Handel, die gelbe wird aufgehoben und umgearbeitet.

Mitunter erscheint dieses Phänomen heftiger. Es entsteht eine Art Explosion, welche einen Theil der Masse in mehrere grobe Stücken trennt und eine Quantität der im Innern noch flüssigen Glätte hervortreibt.

Es scheint mir hierbei sehr wahrscheinlich, dass der eingeschlossene Sauerstoff hierbei mechanisch wirke. Die zuerst gefüllten Töpfe zeigen diese Erscheinung nicht; ich fand, dass sie mitunter Sauerstoff, wenn schon nur wenig davon, enthalten.

Es ist noch zu bemerken, dass alle Umstände, welche die Schnelligkeit des Erkaltens und Festwerdens vermindern, dazu beitragen, die Quantität der rothen Glätte zu vermehren. Giesst man die Glätte in zu kleine Gefässe, worin sie zu schnell erkaltet, so bleibt sie gelb und es findet jener Uebergang in ein blättriges Gefüge nicht statt.

Fournet nimmt an, dass die rothe Glätte mehr Sauerstoff als die gelbe enthalte, und dass die rothe Farbe von gebildeter Mennige herrühre. Mehrere Proben liessen unzweifelhafte Mengen von Mennige erkennen.

Thénard und mehrere andere Chemiker schreiben ebenfalls die rothe Farbe der Gegenwart von Mennige zu.

Wiewohl ich nicht läugnen will, dass die Glätte unter gewissen Umständen des Erkaltens den Sauerstoff aufnehmen und Mennige bilden könne, so glaube ich zeigen zu können, dass man dennoch eine andere Erklärung für diese Erscheinung aufsuchen müsse. Folgendes sind die Gründe, auf welche ich mich stütze:

1) Die rothe Glätte, welche ich untersuchte, entwickelte beim Erhitzen keinen Sauerstoff.

2) Dieselbe Glätte gab bei dem sorgfältigsten Behandeln mit Salpetersäure kein braunes Superoxyd, während eine so geringe Spur von Mennige, dass die Farbe der Glätte dadurch unverändert blieb, sich auf diese Weise entdecken liess.

3) Die rothe Glätte wurde nach dem Erhitzen bis zu der Temperatur, wobei sie noch keinen Sauerstoff entwickelte, beim schnellen Ausschütten in Wasser gelb.

Diese Versuche zeigen, dass diese Veränderungen in der Structur und der Farbe der Glätte nicht von chemischen Verbindungen abhängen. Sie gehören vielmehr unter die Erschei-

nungen der Isomerie oder des Dimorphismus, wie die glasige und undurchsichtige arsenige Säure und andere Körper.

Die Modificationen in der Structur und Farbe des Bleioxyds stehen in einem bestimmten Zusammenhange mit der Dichtigkeit der Glätte. Die blättrige rothe Glätte ist specifisch leichter als die gelbe krystallisirte.

Die in dieser Notiz enthaltenen Thatsachen sind kurz zusammengestellt folgende:

1) Der Sauerstoff kann sich in der geschmolzenen Bleiglätte auflösen, so wie er sich im geschmolzenen Silber auflöst, ohne eine höhere Oxydation zu veranlassen. Der Stickstoff löst sich vielleicht ebenfalls darin auf.

2) Die gelbe Glätte unterscheidet sich von der rothen nur durch physische Structurverhältnisse, Farbe und Dichtigkeit, welche von keiner chemischen Zusammensetzung abhängen. Diese Verschiedenheiten können willkührlich auf trocknem Wege durch verschiedene Temperatur und Schnelligkeit des Abkühlens hervorgebracht werden.

XLII.
Quantitative Bestimmung des Broms in Mineralwässern.

In dem von Hrn. Berg-Guardein Heine zu Eisleben so eben erschienenen Werke: „Chemische Untersuchung der Soolen, Salze, Gradir- und Siede-Abfälle von sämmtlichen Salinen, welche von dem Königl. Preuss. Ober-Berg-Amt für Sachsen und Thüringen ressortiren," befindet sich die Beschreibung einer von demselben angewandten Methode zu Bestimmung des Broms in Soolen. Die Mittheilung des von ihm befolgten Verfahrens ist um so nöthiger, da es bisher bekanntlich noch keine genaue quantitative Methode gab, um diesen wichtigen Stoff namentlich in Mineralwässern zu bestimmen. Wenn das Verfahren von Heine auch nicht auf die vollkommenste Genauigkeit Anspruch machen kann, so ist es jeder anderen Methode vorzuziehen. Es heisst im gedachten Werke S. 355:

Die qualitative Probe auf Brom ist bekannt, sie besteht darin, dass man zu der Auflösung der Brommetalle eine Aetherschicht bringt, vorsichtig Chlorwasser zusetzt und der Flüssigkeit Ruhe lässt; es legt sich der Aether oben auf. Er ist ungefärbt, wenn kein Brom, schwach gelb gefärbt, wenn wenig, schwach oder stark braun gefärbt, wenn mehr Brom vorhanden ist. Sollte diese Probe zu quantitativen Ermittelungen gebraucht werden, so war Mehreres zu berücksichtigen. Zunächst musste ermittelt werden, ob die mitunter gelb gefärbten Mutterlaugen auch den Aether färbten; Versuche mit Aether zeigten, dass diess nicht der Fall war. Setzte man Chlorwasser zu den Mutterlaugen, so wurden sie sogar mehr oder weniger entfärbt, ein Beweis, dass die gelbe Farbe von organischen Stoffen herrührt. — Es ist ferner bekannt, dass der Aether eine schwach gelbe Färbung annimmt, wenn er mit Chlorwasser geschüttelt wird; es musste ausgemittelt werden, ob schon wenig Chlorwasser diese Färbung hervorruft, oder ob nur grosse Mengen so einwirken. Es konnte schon eine ziemliche Menge Chlorwasser angewandt werden, ehe der Einfluss auf die Farbe des Aethers merklich war. — Sollte auf Quantitäten von Brom mit Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, so musste man so viel Chlorwasser anwenden, dass alles Brom frei gemacht und vom Aether angesammelt wurde. Diese Menge war also auszumitteln, namentlich durch Zusatz von weniger oder mehr Chlorwasser zu Flüssigkeiten von gleichem Bromgehalte und durch Vergleichung der Aetherfärbungen *). Es war die Flüchtigkeit des Broms und des Aethers zu berücksichtigen, daher mussten die Gläser sehr gut und sehr schnell verschlossen, auch fast ganz angefüllt werden. — Endlich war es nöthig, zu allen Versuchen gleiche Mengen Aether u. s. w. und gleich gefärbte (oder vielmehr ungefärbte) und gleich grosse Gläser anzuwenden, damit die Aetherschicht gleich stark und hoch bei allen Versuchen war.

Zunächst bereitete ich mir eine Reihe Flüssigkeiten von bestimmtem Bromgehalte, ich löste nämlich in je 25 Grm. destillirtem Wasser 5 bis 50 Milligrm. zunehmend auf; es entstand daher eine Reihe gleich grosser Probegläser von weissem Glase, welche in gleich viel Wasser (25 Grm.) 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40,

*) Es ist nöthig, möglichst starkes, frisch bereitetes Chlorwasser anzuwenden.

15 und 50 Milligrm. Bromkalium enthielten. Auf diese Lösungen wurden, schnell über ein und dasselbe Glasgefäss gemessen und unter sofortiger Schliessung des Glases, gleiche Mengen Schwefeläther geschüttelt.

Dasselbe Gefäss, welches zur Abmessung des Aethers diente, reichte auch nach vorher gemachten Versuchen zur Abmessung des Chlorwassers, indem die an Brom reichste Lösung durch mehr Chlorwasser den Aether nicht dunkler färbte. Die Eintragung des Chlorwassers in die Gläser geschah ebenfalls sehr schnell durch 2 Personen. Nun wurde tüchtig geschüttelt, bald schwamm der Aether oben, und man erhielt eine schöne, ausserordentlich regelmässige Farbenscala, von Gelb in's Braune, ein Beweis, dass die Lösungen zum Vergleich dienen konnten. Ueber 50 hinaus möchten die Vergleiche unsicherer werden, weil dann die Nüancen von 5 zu 5 Milligrm. Bromkaliumgehalt nicht mehr so gut in dunkler Farbe zu unterscheiden sind. Nebenbei geht daraus hervor, dass 5 Milligrm. Bromkalium = 3,3 Milligrm. Brom, in 25 Grm. Wasser gelöst, also in 7600facher Verdünnung, auffallend reagiren, dass die Grenze der Empfindlichkeit also noch viel weiter, jedenfalls über 20000facher Verdünnung liegt.

Sobald die Farbenscala hergestellt war, wurden auch sogleich und in grösster Eile die bereits früher vorgerichteten, jenen ganz ähnlichen, mit Mutterlauge und Aether gefüllten Gläser mit Chlorwasser geschüttelt und die erhaltenen Farbennüancen mit den Probegläsern verglichen. In jedem Glase befanden sich gleiche, über ein Gefäss von 25 Grm. Wasserinhalt gemessene Volumina Mutterlauge von den verschiedenen Salinen, und eben so grosse Mengen Aether und Chlorwasser, wie in den Probeflüssigkeiten, wurden auch hier zugesetzt. Das wirkliche Gewicht jeder Mutterlauge berechnet sich aus deren specifischem Gewichte. Die ganze Operation des Vergleichens der Aetherfärbungen, incl. Hervorrufung der Farben bei den Probeflüssigkeiten durch Schütteln, dauerte für die untersuchten sämmtlichen Mutterlaugen nicht länger als eine halbe Stunde, weil Alles vorher präparirt war und zwei Personen Hand anlegten. Ich bemerke diess darum, weil nach längerer Zeit die Färbung des Aethers abnimmt, und nach 12 bis 16 Stunden ganz verschwindet, damit ein derartiger Einwand das Verfahren nicht mehr als es verdient in Schatten stellen kann. Die Resultate waren:

No.	Specifisches Gewicht.	Mutterlauge.	Von der Saline	Entsprach einer Probeflüssigkeit von Bromkalium	Folglich hält die Mutterlauge: Bromkalium.	Brom.	Bemerkungen.
		Grm.		Milligrm.	Procente.		
1	1,255	31,375	Halle.	41	0,131	0,087	Die mit einem * bezeichneten Proben lieferten beim Schütteln einen Schaum, der in der Aetherschicht schwamm und das Vergleichen der Farben etwas behinderte; indessen dürfte der Fehler jedenfalls unerheblich sein.
2	1,259	31,475	—	40	0,127	0,085	
3	1,233	30,825	Dürrenberg.	41	0,133	0,088	
4	1,265	31,625	—	30 *	0,095	0,063	
5	1,270	31,750	Kösen.	36	0,113	0,075	
6	1,315	32,875	—	35 *	0,107	0,071	
7	1,259	31,475	Stassfurth.	35	0,111	0,074	
8	1,303	32,575	Artern.	32	0,098	0,065	
9	1,250	31,250	Schönebeck.	29	0,093	0,062	
10	1,273	31,825	—	33	0,104	0,069	

Wo der Bromgehalt, wie hier, nicht bedeutend ist, erscheint die von mir zur Quantitätsvermittelung versuchte Bestimmung durch Farbenscalen sicherer als die analytische Bestimmung aus dem bromsilberhaltigen Chlorsilber nach Rose. Die erhaltenen Zahlen für das Brom müssten eigentlich von den Chlormengen subtrahirt werden, sie sind jedoch nicht gross genug, als dass eine Umrechnung der Analysen-Resultate der Mutterlaugen nöthig wurde.

Mindestens eben so scharf, wenn nicht noch schärfer, lässt sich Jod in Flüssigkeiten durch die bekannte Methode mit Stärkemehllösung und Salpetersäure ermitteln. Zwar giebt ein starker Chlorgehalt (was bei Soolen- und Salzproben von Salinen immer der Fall ist) ein Hinderniss ab, indessen habe ich mich doch durch Zusatz von $\frac{1}{30000}$ Jodkalium zu einer Mutterlauge überzeugt, dass die Reaction durch Stärkemehl und Schwefelsäure eintrat. Eine deutliche Reaction auf Jod habe ich nur bei den beiden Mutterlaugen von Halle bekommen, bei allen übrigen gar keine, oder doch so mangelhaft, dass das Vorhandensein von Jod nicht mit Bestimmtheit ausgesprochen werden kann.

XLIII.

Untersuchungen über die in Russland vorkommenden Brennmaterialien des Mineralreichs.

Von

Dr. ***A. Woskressensky.***

(*Bulletin scient. de St. Pétersbourg.*)

Obgleich wir gegenwärtig im Besitz verschiedener Analysen der in Russland vorkommenden Steinkohlen sind, so geben dieselben meistens nur die Quantität der Producte, welche diese Materialien beim Verkohlen oder Verbrennen liefern. Solche Bestimmung ist freilich sehr wichtig, sie giebt aber doch keine Auskunft über die innere Natur dieser Brennmaterialien und ihren wirklichen Preis.

Um nun diese Lücke einigermaassen auszufüllen, unternahm

ich eine Reihe von Untersuchungen, deren Resultate ich hier mittheile.

Da die Güte der Brennmaterialien und ihr relativer Werth hauptsächlich von der Quantität des in ihnen enthaltenen Kohlenstoffes und Wasserstoffes abhängig ist, so habe ich mich vor Allem bemüht, diese zwei Hauptbestandtheile genau auszumitteln.

Bei den meisten Sorten der von mir analysirten Steinkohlen wurden die Bestimmungen des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit Kupferoxyd, oder mit geschmolzenem chromsaurem Bleioxyd ausgeführt, allein bei den zwei ersten und einigen andern Kohlenarten, die an Kohlenstoff viel reicher waren, hat die Verbrennung mit den genannten Substanzen jedesmal fehlerhafte Resultate gegeben, und erst bei der Anwendung des Sauerstoffgases gelangte ich zu der vollkommenen Oxydation des Kohlenstoffes.

Bei der Bestimmung des Aschengehaltes und der Beschaffenheit der Coaks habe ich dieselbe Methode befolgt, die von Hrn. Regnault *) und Richardson angewandt worden war.

Da der Stickstoff keine wichtige Rolle bei der Verbrennung spielt, so habe ich für unnöthig gefunden, durch directe Versuche diesen Bestandtheil auszumitteln. Aus früheren Untersuchungen geht übrigens deutlich hervor, dass der Stickstoffgehalt in der Zusammensetzung der mineralischen Brennmaterialien zwischen bestimmten Grenzen variirt. In den Anthraciten ist sein Verhältniss sehr gering, in den anderen fossilen Brennmaterialien aber variirt er zwischen 1,5 und 2 Procent und überschreitet diese Grenze nicht.

Die von mir untersuchten Kohlenarten sind:

No. 1. Anthracit von Gruschewka. Es ist die gewöhnlichste, zum Ofenheizen angewandte Kohle, die im Lande der donischen Kosaken bei der Stanitza Gruschewka vorkommt.

1) 0,3214 Grm. Substanz, im Sauerstoffgase verbrannt, lieferten 0,0501 Grm. Wasser und 1,0953 Grm. Kohlensäure.

2) 3,869 Grm. Anthracit, im Platintiegel verbrannt, liessen als Rückstand 0,0607 Grm. Asche von grauweisser Farbe zurück.

3) 3,2393 Grm. Substanz hinterliessen Coaks 3,0448 Grm.

---

*) *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XXIII. S. 42.

Auf 100 Theile berechnet und das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 75,12 angenommen, erhält man hieraus folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	93,785 Proc.
Wasserstoff	1,732
Sauerstoff u. Stickstoff	2,940
Asche	1,543
	100,000.

No. 2. Anthracit von Lissitschja Balka, der Luganischen Eisenhütte gehörig; er enthält Schwefelkies, besonders in den obern Schichten, verwittert und geräth leicht in Selbstentzündung, wie dieses schon öfter geschehen ist.

1) 0,3192 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen im Sauerstoffgase 1,0581 Grm. Kohlensäure und 0,0815 Grm. Wasser.

2) 4,2849 Grm. Kohle liessen 0,2078 Grm. rothbrauner Asche zurück.

3) 8,9315 Grm. Substanz lieferten 8,2515 Grm. Coaks.

Was in 100 Theilen ausgedrückt Folgendes giebt:

Kohlenstoff	90,598 Proc.
Wasserstoff	2,840
Sauerstoff u. Stickstoff	1,712
Asche	4,85
	100,000.

No. 3. Steinkohle aus dem *Permschen* Gouvernement, in der Nähe von Solikamsk, auf dem Gute der Herren Lasarew vorkommend.

1) 0,6315 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Verbrennen 1,635 Grm. Kohlensäure und 0,243 Grm. Wasser.

2) 3,9525 Kohle lieferten 2,4277 Grm. Coaks und 0,239 Grm. Asche.

Sie besteht also in 100 Theilen aus:

Kohlenstoff	72,228 Proc.
Wasserstoff	4,275
Sauerstoff u. Stickstoff	17,457
Asche	6,04
	100,000.

No. 4. *Papkovsche* Kohle, die auf den Gütern des Gener. Papkow, in der Nähe der Stadt Bachmut, beim Dorfe Krassnokut vorkommt. Sie ist leicht, verbrennt mit langer Flamme und bläht sich stark auf.

1) 0,5419 Grm. Kohle, auf gewöhnliche Weise im Sauerstoffgase verbrannt, lieferten:

1,4015 Grm. Kohlensäure und 0,2427 Grm. Wasser.

2) 3,0363 Grm. Kohle gaben beim Verbrennen 0,0313 Grm. Asche.

3) 10,435 Grm. Kohle hinterliessen 6,1548 Grm. Coaks.

Der Ausdruck für 100 Theile ist:

Kohlenstoff	71,173 Proc.
Wasserstoff	4,977
Sauerstoff u. Stickstoff	21,502
Asche	2,348
	100,000.

No. 5. *Charkowsche* Steinkohle, schwarz, von muscheligem Bruche, in der Nähe von der Petrowska Sloboda vorkommend. Sie enthält 3,16 Proc. Asche und hinterlässt beim Verkohlen 61,35 Proc. Coaks.

0,8332 Grm. Substanz, im Sauerstoffgase verbrannt, lieferten 2,1875 Grm. Kohlensäure und 0,2643 Grm. Wasser.

Ihre procentische Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	72,249 Proc.
Wasserstoff	3,524
Sauerstoff u. Stickstoff	21,067
Asche	3,16
	100,000.

No. 6. *Kaukasische* Steinkohle, aus der Nähe der Festung Tschernolesnaja. Sie verbrennt mit weisser, langer Flamme und stösst einen starken, bituminösen Geruch aus.

1) 0,4881 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen im Sauerstoffgase 1,2544 Grm. Kohlensäure und 0,2133 Grm. Wasser.

2) 3,6154 Grm. Kohle gaben 0,0982 Asche.

Dieses giebt folgende Verhältnisse:

Kohlenstoff	70,724 Proc.
Wasserstoff	4,855
Sauerstoff u. Stickstoff	21,705
Asche	2,716
	100,000.

No. 7. *Lichwinsche* Steinkohle im Kalugaschen Gouvernement, bei dem Dorfe Selenina vorkommend. Sie enthält bis auf 19,38 Proc. Asche und giebt beim Verkohlen 56,04 Proc. Coaks.

0,394 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,914 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung dieser Kohle ist also folgende:

Kohlenstoff	63,954 Proc.
Wasserstoff	4,21
Sauerstoff u. Stickstoff	12,456
Asche	19,38
	100,000.

No. 8. Steinkohle aus dem *Wladimirschen* Gouvernement, an den Ufern der Oka vorkommend.

Beim langsamen Verbrennen im Platintiegel hat sie 6,46 Proc. Asche und beim Verkohlen 57,55 Proc. Coaks gegeben.

0,440 Grm. Substanz lieferten 0,964 Grm. Kohlensäure und 0,176 Grm. Wasser.

Folglich besteht diese Kohlenart aus:

Kohlenstoff	60,262 Proc.
Wasserstoff	4,430
Sauerstoff u. Stickstoff	28,848
Asche	6,460
	100,000.

No. 9. *Rjasansche* Kohle, in der Nähe des Dorfes Grigorjewa, am linken Ufer der Ranowa vorkommend. Beim Verkohlen giebt sie 62,93 Proc. Coaks und hinterlässt beim langsamen Verbrennen 25,96 Proc. Asche, die viel Kohlensäure enthält.

0,611 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen 1,116 Grm. Kohlensäure und 0,249 Grm. Wasser.

Sie besteht also aus:

Kohlenstoff	50,259 Proc.
Wasserstoff	4,51
Sauerstoff u. Stickstoff	19,271
Asche	25,96
	100,000.

No. 10. Braunkohle aus der Umgegend von *Tiflis*.

1) 0,3517 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,2288 Grm. Kohlensäure und 0,1793 Grm. Wasser.

2) 3,1836 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen 0,0852 Grm. Asche.

3) 5,4192 Grm. Substanz lieferten 2,5117 Grm. Coaks.

Oder in 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,346 Proc.
Wasserstoff	5,678
Sauerstoff u. Stickstoff	27,936
Asche	3,040
	100,000.

No. 11. *Irkutskische* Kohle, an den Ufern des Flusses Argunia vorkommend. 100 Theile davon gaben beim Verkohlen 76,12 Proc. Coaks und hinterliessen beim langsamen Verbrennen 14,95 Proc. Asche.

0,612 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 1,056 Grm. Kohlensäure und 0,252 Grm. Wasser.

Was in 100 Theilen ausgedrückt Folgendes giebt:

Kohlenstoff	47,462 Proc.
Wasserstoff	4,56
Sauerstoff u. Stickstoff	33,028
Asche	14,95
	100,000.

No. 12. Bituminöser Schiefer aus Kurland, an den Ufern der Windau vorkommend. Er enthält gegen 56,92 Proc. Asche, die hauptsächlich aus Thon besteht; beim Verkohlen giebt er 74,96 Proc. Coaks.

Seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	20,60 Proc.
Wasserstoff	2,75
Sauerstoff u. Stickstoff	19,73
Asche	56,92
	100,00.

No. 13. In der letzten Zeit habe ich versucht, die Bestandtheile des Torfes aus der Nähe von Ochta, zwischen dem Gute des Grafen Kuschelew-Besborodko und der Schiesspulverfabrik genauer zu bestimmen.

1) 0,4936 Grm. Substanz, in Sauerstoff verbrannt, gaben 0,7009 Grm. Kohlensäure und 0,1683 Grm. Wasser.

2) 12,3093 Grm. Torf hinterliessen 7,0362 Grm. Coaks und 4,5392 Grm. Asche.

Demnach ist seine procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	39,084
Wasserstoff	3,788
Sauerstoff u. Stickstoff	51,088
Asche	6,04
	100,000.

Zur bessern Uebersicht und Vergleichung ist die elementare Zusammensetzung der analysirten Brennmaterialien in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Kohlenart.	Vorkommen.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.
Anthracit	Gruschewskaja Stanitza	93,785	1,732	2,940	1,543
—	Lissitschja Balka	90,598	2,840	1,712	4,85
Steinkohle	Solikamsk	72,228	4,275	17,457	6,04
—	Bachmut	71,173	4,977	21,502	2,348
—	Charkow	72,249	3,524	21,067	3,16
—	Tschernolesnaja	70,724	4,855	21,705	2,716
—	Kaluga	63,934	4,21	12,456	19,38
—	Wladimir	60,262	4,43	28,848	6,46
—	Rjasan	50,259	4,51	19,271	25,96
Braunkohle	Tiflis	63,346	5,678	27,936	3,040
—	Irkutsk	47,462	4,56	33,028	14,95
Bit. Schiefer	Kurland	20,60	2,75	19,73	56,92
Torf	St. Petersburg	39,084	3,788	51,088	6,04

Einige von den zuletzt angegebenen Analysen sind von Hrn. Schmidt, Candidaten der Philosophie, im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt worden.

Bei dem ersten Blick auf diese Tabelle geht deutlich hervor, dass die von mir analysirten Kohlenarten, und namentlich die zwei ersten Sorten, an Kohlenstoffgehalt viel reicher sind und folglich einen viel höheren Preis haben müssen als mehrere ausländische, zu derselben Gattung gehörende fossile Brennmaterialien.

XLIV.

Untersuchung über die bei chemischen Verbindungen entwickelte Wärme.

Von

Grassi.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. III. Série. Tom. VIII.*)

Es haben schon viele Physiker und Chemiker Versuche zur Bestimmung der bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärme unternommen.

Diese zahlreichen Arbeiten sind durch die Wichtigkeit des Gegenstandes herbeigeführt.

Seit dem vorigen Jahrhundert beschäftigten sich Lavoisier und Laplace mit diesem Gegenstande; sie bedienten sich ihres Eiscalorimeters, um die durch die Verbrennung verschiedener Körper erzeugte Wärme zu bestimmen. Sie arbeiteten über Wasserstoff, Phosphor, Kohle und einige zur täglichen Erleuchtung dienende Körper, als Oel, Talg und Wachs.

Im Jahre 1779 machte Crawford zu London Versuche über die thierische Wärme und die Entzündlichkeit brennbarer Stoffe. Er verfolgte fast denselben Weg, welchen Lavoisier und Laplace eingeschlagen hatten, nur erreichte er deren Genauigkeit bei weitem nicht. Er verglich die thierische Wärme mit derjenigen, welche Oel, Talg oder Wachs entwickeln.

Im Jahre 1814 machte Rumford seine Versuche über denselben Gegenstand bekannt. Er bediente sich eines vom Eiscalorimeter sehr verschiedenen Instrumentes. Wenn schon auch dessen Versuche noch fehlerhaft sind, so verdankt man ihm doch ein Verfahren, welches seitdem viele Physiker angenommen haben und dazu dient, die Resultate von dem durch die Strahlung oder die umgebende Luft bedingten Wärmeverlust oder Wärmezufluss unabhängig zu machen.

Seit jener Zeit haben viele Gelehrte diesen Gegenstand aufzuklären versucht. Hassenfratz, Clément, Désormes, Marcus Bull und Welter beschäftigten sich damit, die erhaltenen Resultate zu vergleichen und ein Gesetz aufzustellen, wovon wei-

ter unten die Rede sein wird. Berthier behandelte diesen Gegenstand von der praktischen Seite und verglich die Ergebnisse verschiedener Brennmateriale.

Im Jahre 1823 machte Despretz seine schönen Untersuchungen über die thierische Wärme bekannt. Für die bei der Verbrennung von Wasserstoff und Kohle entwickelte Wärme hatte er nicht die von seinen Vorgängern gefundenen Zahlen angenommen, sondern dieselben durch directe Versuche bestimmt. Später erweiterte er seine Versuche und gab die Coëfficienten für Phosphor, Zink und Eisen. Dieses war ein wesentlicher Fortschritt, denn man hatte bis dahin die bei Verbrennung eines Metalles entwickelte Wärme nicht ermittelt.

Man würde diesen Zweck nicht mit dem Rumford'schen Calorimeter erreicht haben, denn dieser Physiker gelangte nicht dahin, die Kohle zu verbrennen. Despretz variirte den Druck des Gases bei der Verbrennung der Kohle und zeigte, dass bei diesem Körper, welcher das Volumen des Sauerstoffes nicht ändert, die entwickelte Quantität Wärme stets und unter jedem Druck dieselbe sei.

Zu derselben Zeit las Dulong seine Abhandlung über denselben Gegenstand vor der Academie. Aber er hatte immer noch einige Zweifel über die Genauigkeit seiner Versuche und der Tod verhinderte ihn, dieselben zu wiederholen. Einige in seinen hinterlassenen Papieren gefundene Zahlen zeigen, dass sie neues Licht über diesen Theil der Calorimetrie versprachen.

Ganz kürzlich haben Hess, Graham und Andrews die bei chemischen Verbindungen auf nassem Wege entwickelte Wärme bestimmt.

Ersterer Chemiker war zu zwei merkwürdigen Gesetzen gekommen, welche wir weiter unten in Betreff unserer Fragen prüfen wollen.

Aller dieser vielen Arbeiten ungeachtet ist die Frage immer noch nicht entschieden. Die von den verschiedenen Physikern gefundenen Zahlen differiren zu sehr, selbst für diejenigen Körper, welche man für am besten untersucht halten muss.

Während die Einen, indem sie sich auf eine grosse Anzahl von Versuchen stützen, annehmen, dass ein Gramm Wasserstoff 24000 Einheiten Wärme bei der Verbrennung hervorbringe, nehmen die Andern statt dessen die Zahl 34444.

Ich mache hiermit die erste Reihe meiner Versuche über diesen schwierigen Gegenstand bekannt. Soubeiran hatte an diesen Versuchen Theil genommen, wurde aber durch andere Geschäfte an der Fortsetzung derselben gehindert. Ich statte ihm für seinen Rath, welcher mich bei diesen ersten Versuchen leitete, hiermit meinen Dank ab.

Diejenigen chemischen Verbindungen, welche man gewöhnlich Verbrennungen nennt, d. h. die Körper, welche durch Sauerstoffaufnahme einfacher Körper entstehen, zogen meine Aufmerksamkeit zuerst auf sich.

Ich versuchte zuerst die Quantität der Wärme zu bestimmen, welche der Wasserstoff bei seiner Verbrennung liefert.

Der Versuch wurde so angestellt, dass ein Gemenge von zwei Maass Wasserstoff und einem Maass Sauerstoff in einem ringsum mit Wasser umgebenen Apparate verbrannt wurden und die Temperaturerhöhung des umgebenden Wassers von bekanntem Gewicht bestimmt wurde.

Die Art, wie die unten folgenden Zahlen berechnet wurden, ist folgende.

Die mit dem Namen *Calorie* bezeichnete Wärmeeinheit ist die Quantität Wärme, welche nöthig ist, die Temperatur von 1 Grm. Wasser um 1 Grad zu erhöhen. Der Versuch giebt die Temperaturerhöhung des Wassers an, und man erhält durch Multiplication der gefundenen Wärmegrade mit dem in Grammen ausgedrückten Gewichte des Wassers die Anzahl der durch die Verbrennung erzeugten Wärmeeinheiten. Durch Division dieser Zahl durch das Volumen des verbrannten Gases erhält man die Zahl, welche einem Litre des angewandten Gases entspricht.

Der Apparat ist in Kurzem folgender. Er besteht aus zwei Theilen. Der eine ist ein mit graduirten Röhren versehenes Gasometer, welche eine grosse Genauigkeit für die Messung zulassen. Der andere Theil ist der für die Verbrennung bestimmte; er besteht aus zwei Metallbüchsen, welche in einander gesteckt sind. In der innern findet die Verbrennung statt. Der ungleiche Raum, welcher die beiden Büchsen trennt, enthält eine gewogene Quantität Wasser zur Absorption der Wärme. Dieses wird fortwährend bewegt und seine Temperatur mittelst eines Thermometers, welches noch $\frac{1}{100}$ *Grad* angiebt, gemessen.

Die Reindarstellung der Gase erforderte sehr grosse Sorgfalt, ihre Temperatur und Dichtigkeit wurde berücksichtigt. Ausserdem wurde der Rumford'sche Kunstgriff angewandt, um den Einfluss der Strahlung und Umgebung unwirksam zu machen. Dieser besteht darin, ein Wasser von niederer Temperatur als die der umgebenden Luft anzuwenden, dieses durch die zu messende Wirkung selbst zu erwärmen und die Erwärmung anzuhalten, sobald dieses eine um eben so viele Grade höhere Temperatur, als die der umgebenden Luft beträgt, erreicht hat, als die Temperatur des Wassers zu Anfang niedriger im Vergleich zur umgebenden Luft gewesen war. Von den erhaltenen Resultaten führe ich nur diejenigen an, welche durch die sorgfältigsten Versuche erhalten wurden.

Ein Litre Wasserstoffgas von 0° und 760 Druck gab beim Verbrennen:

1) 3110,8
2) 3123,5
3) 3124,9
4) 3105,9
5) 3130,7
6) 3115,6
7) 3130,2
8) 3101,7
9) 3137,2

Im Mittel 3120,0.

Diese Zahlen, welche sich einander sehr nähern, differiren für die kleinste und grösste Angabe um 36 Einheiten oder um $\frac{1}{87}$ der Angaben im Mittel.

Geht man von der Dichtigkeit des Wasserstoffes (= 0,0693) aus, so findet man, dass 1 Grm. Wasserstoff 34666 Wärmeeinheiten entwickelt.

Verbrennung der Kohle.

In der gewöhnlichen Kohle ist der Kohlenstoff nicht der einzige brennbare Bestandtheil, wie man weiss, sie enthält je nach dem Glühen beträchtliche Mengen anderer Stoffe. Diese Kohle konnte daher nicht angewandt werden. Ich habe der durch Glühen von Zucker in verschlossenen Gefässen erhaltenen Kohle den Vorzug gegeben. Diese Kohle ist hart, sehr glänzend, verbrennt sehr schwer, selbst in reinem Sauerstoff, und verliert an dem *Puncte, wo die* Verbrennung stattfindet, ihren Glanz.

Die Kohle wurde angezündet, indem sie in eine Sauerstoffatmosphäre gebracht und mit einer vorher angezündeten Spindelbaumkohle berührt wurde.

Die Kohle wurde vor und nach der Verbrennung gewogen und die verbrannte Quantität derselben aus dem Verluste bestimmt. Die Dauer der Verbrennungen war 2—6 Minuten; das Wasser erwärmte sich dabei zwischen 3 und 9,5 Graden. Hierbei wurde stets der Rumford'sche Kunstgriff angewandt. Ein Grm. Kohle gab bei 13 Versuchen folgende Anzahl von Wärmeeinheiten:

7753
7662
7632
7690
7740
7759
7738
7738
7710
7701
7682
7801
7700

7714 im Mittel.

Geht man von der Zusammensetzung der Kohlensäure aus, so findet man, dass 1 Grm. Kohle, indem sie sich mit 2,667 Sauerstoff verbindet, 7714 Wärmeeinheiten, oder dass 1 Grm. Sauerstoff, indem er 0,3749 Kohle aufnimmt, 2892 Wärmeeinheiten bei seiner Verbindung entwickelt.

Verbrennung von Kohlenoxydgas.

Das Kohlenoxydgas wurde auf die gewöhnliche Art aus oxalsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt.

Die dabei entwickelte Kohlensäure wurde durch Kali entfernt und das gereinigte Kohlenoxydgas mit seinem gleichen Volumen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gemengt. Es war mithin ein Gemenge aus diesen 3 Gasen zu gleichen Volumtheilen.

Ich konnte nur auf diesem Wege eine regelmässige und hinreichend heisse Flamme erhalten.

Die Berechnung dieses Versuches hat gar keine Schwierigkeiten. Von dem durch die Verbrennung verschwundenen Volumen nimmt man $\frac{1}{3}$. Der erhaltene Quotient giebt das Volumen des verbrannten Kohlenoxyds, so wie das des Wasserstoffes an. Von der ganzen Summe der erhaltenen Wärmeeinheiten zieht man die dem Wasserstoff zukommende Quantität ab. Den Rest dividirt man durch das Volumen des Gases.

Folgendes sind die Resultate von 6 Versuchen.

Ein Litre Kohlenoxyd von 0° bei 760 Druck gab:

2395,3 Wärmeeinheiten.
2360,3 —
2362,0 —
2321,0 —
2320,8 —
2391,0 —

2358,0 im Mittel.

Verbrennung von Sumpfgas.

Dieses Gas wurde aus einer Retorte durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Aetzkalk und essigsaurem Kali entwickelt. Das gereinigte Gas wurde mit seinem doppelten Volumen Sauerstoff gemengt. Dieses Gemenge verbrennt zu Wasser und Kohlensäure.

Ein Litre Gas von 0° und 760 Druck gab:

1) 7956,3
2) 7964,1
3) 7980,0
4) 7883,0

7945,8 im Mittel.

Verbrennung von ölbildendem Gase.

Das Gas wurde aus Weingeist und Schwefelsäure entwickelt. Es hat einen sehr unangenehmen brenzlichen Geruch. Seine Reinigung ist umständlich und schwierig. Um den Geruch zu entfernen, musste ich es mit Weingeist, einer alkalischen Lauge und mit concentrirter Schwefelsäure in mehreren Liebig'schen Apparaten waschen.

Mit dem 3fachen Volumen Sauerstoff gemengt, verbrannte dieses Gas zu Wasser und Kohlensäure. Bei 5 Versuchen erhielt

die folgenden Resultate für die Verbrennung von 1 Litre die-
Gases bei 0° und 760 Druck:

1)	10694
2)	10694
3)	10674
4)	10937
5)	10781
	10756 im Mittel.

Verbrennung von Terpentinöl.

Das auf geeignete Weise gereinigte Terpentinöl gab folgende
sultate:

Für 1 Grm. Oel:	Für 1 Litre Dampf:
10560 Wärmeeinheiten.	68706 Wärmeeinheiten.
10240 —	67913 —
10515 —	68473 —
10480 —	68245 —
10496 im Mittel.	68349 im Mittel.

Verbrennung von Weingeist.

Für 1 Grm. Weingeist:	Für 1 Litre Dampf:
6612	13857
6503	13629
6610	13853
6499	13621
6556 im Mittel.	13740 im Mittel.

Verbrennung von Holzgeist.

Wärmeeinheiten für 1 Grm. Holzgeist.
5811
5892
5889
5759
5741
5922
5954
5751
5839 im Mittel.

Nimmt man dieses Mittel = 5839 und das für 1 Litre Dampf von Dumas angegebene Gewicht = 1,456 an, so findet man, dass dieses Volumen des Dampfes 8502 Wärmeeinheiten erzeugt.

Dumas und Péligot lehrten zuerst den Methylenäther kennen, indem sie zeigten, dass die Schwefelsäure aus dem Holzgeist die Hälfte seines Wassers herausnehme.

Der Methylenäther hat dieselbe Zusammensetzung als der Weingeist und dieselbe Dampfdichte wie Weingeistdampf.

Diese Umstände machten es im höchsten Grade interessant, die Quantität der bei Verbrennung dieses Aethers entwickelten Wärme zu bestimmen und sie mit der des Weingeistes vergleichen zu können. Allein ich konnte dieses in Ermangelung eines Quecksilberapparates, um das in Wasser sehr lösliche Gas aufzufangen, nicht ausführen.

Wir wollen versuchen, aus den gefundenen Zahlen einige Schlüsse zu ziehen.

Hess hatte durch zahlreiche Versuche über die bei chemischen Verbindungen frei werdende Wärme zwei merkwürdige Gesetze angenommen:

Wenn eine Verbrennung stattfindet, so ist die dabei entwikkelte Menge Wärme constant, gleichgültig ob die Verbrennung direct, oder indirect, oder unterbrochen stattfindet.

Ein Grm. Kohle giebt demnach beim Verbrennen zu Kohlensäure eben so viel Wärme, als wenn sie erst zu Kohlenoxyd und dieses wieder zu Kohlensäure verbrennte.

Dieses würde aus den Versuchen von Hess über die Wasseraufnahme der Schwefelsäure folgen. Wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit so viel Wasser vermischt, dass ein weiterer Zusatz die Temperatur nicht mehr variirt, so erhält man eine bestimmte Temperaturerhöhung, welche wir = A setzen wollen.

Sucht man ferner die Temperatur, welche dasselbe Gewicht Schwefelsäure beim Mischen mit 3 At. Wasser erzeugt, und diejenige, welche sich durch Vermischen der so erhaltenen Säure mit einem Ueberschuss von Wasser noch weiter entwickelt, so erhält man durch Addition dieser beide Data wiederum A.

Wir wollen dieses Gesetz auf einige in dieser Arbeit enthaltene Körper anwenden, um daraus einige Schlüsse zu ziehen.

Ein Litre Kohlendampf, welches 1,0808 Gr. wiegt, erzeugt beim Verbrennen zu Kohlensäure 8337 Wärmeeinheiten.

2 Litres Kohlenoxydgas, welche 1,0808 Kohle enthalten, erzeugen beim Verbrennen zu Kohlensäure 4716 Wärmeeinheiten.

Die Differenz 3621 dieser beiden Zahlen kann mithin als Ausdruck der beim Uebergang von 1,0808 Grm. Kohle in Kohlenoxyd entwickelten Wärme betrachtet werden.

Während also das erste Aeq. Sauerstoff, indem es sich mit 1 Litr. Kohlendampf zu Kohlenoxyd vereinigt, 3621 Wärmeeinheiten erzeugt, entwickelt das zweite Aeq. Sauerstoff, welches das Kohlenoxyd in Kohlensäure umwandelt, 4716 Wärmeeinheiten.

Diese Zahlen verhalten sich wie 1 zu 1,3.

Dieses Resultat zeigt genau den Nutzen, welchen die Anwendung des Kohlenoxydgases in Hohöfen darbietet, indem es mehr als 1,2 der Wärme entwickelt, welche eine gegebene Menge Kohle bei ihrer Verbrennung zu Kohlensäure geben würde.

Hess war zu dem Schluss gekommen, dass, wenn zwei Körper sich in mehreren Verhältnissen verbinden, die dabei entwikkelten Wärmemengen in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Er hatte dabei geglaubt, dass die von Dulong für die Verbrennung der Kohle und des Kohlenoxydgases gefundenen Zahlen dieses Gesetz bestätigen sollten. Nach seiner Rechnung sollte die durch das erste At. Sauerstoff erzeugte Menge Wärme zu der des zweiten Atoms Sauerstoff sich verhalten wie 3 : 2.

Ebelmen zeigte, dass in der Rechnung von Hess ein Fehler sei, und dass das gesuchte Verhältniss fast 1 : 4 sei. Die Resultate, welche ich erhielt, führen nicht auf so einfache Verhältnisse.

Man findet im XIX. Bande der *Annales de chimie et de physique* eine von Welter aufgestellte Tabelle über die bei Sauerstoffabsorption entwickelte Wärmemenge.

Die Vergleichung dieser Zahlen führte Welter zu der Ansicht, dass die durch eine gleiche Quantität Sauerstoff entwickelte Wärmemenge stets gleich sei oder in einem einfachen Verhältnisse bei verschiedenen Körpern stehe.

Im Uebrigen stellt Welter dieses nicht als ausgemacht hin.

Die für die Verbrennung von Wasserstoff und Kohle gefundenen Zahlen für 1 Grm. absorbirten Sauerstoff sind:

0,379 Kohle und 1 Grm. Sauerstoff 2892 Wärmeeinheiten,
0,125 Wasserstoff und 1 Grm. Sauerstoff 4333 —

Diese Zahlen verhalten sich wie 1 : 1,497 oder fast wie 2 : 3.
Dieses einfache Verhältniss kann zufällig sein.

Wenn das Welter'sche Gesetz richtig ist, so muss es überhaupt für analoge Körper gelten.

Es gaben nun:

1 Litre Sauerstoff bei seiner Verbindung mit $\frac{1}{2}$ Litre Sumpfgas 3973 Wärmeeinheiten,
1 Litre Sauerstoff mit $\frac{1}{3}$ ölbildendem Gase entwickelte 3585 —

Diese Zahlen differiren unter einander nicht so sehr als diejenigen, nach welchen Welter sein Gesetz ausgesprochen hat. Aber ich glaube, dass schon diese Differenz zu gross ist, um einem Fehler im Versuche beigelegt werden zu können. Ich halte das Welter'sche Gesetz in diesem Fall für nicht richtig.

Dulong fand für die beiden Kohlenwasserstoffe bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff die Zahlen 4793 und 5112.

Wenn ein zusammengesetzter Körper verbrennt, so ist die Summe der entwickelten Wärmemengen stets kleiner, als wenn die darin vorhandene Menge der Bestandtheile einzeln verbrannt wären.

So entwickelt 1 Litre Sumpfgas oder 0,727 Grm. 7946 Wärmeeinheiten.

Die in diesem Gase enthaltenen Mengen Kohle und Wasserstoff würden geben:

Kohle	0,549 Grm.	4234,9 Wärmeeinheiten,
Wasserstoff	0,178 -	6168,2 —
	0,727 Grm.	10403,1 Totalsumme.

Die Differenz dieser Zahlen für die Wärmeeinheiten beträgt 2457. Ferner entwickelt 1 Litre ölbildendes Gas, oder 1,2752 dem Gewichte nach, 10756 Wärmeeinheiten. Würden die darin vorhandenen Elemente getrennt verbrennen, so würden

1,0962 Kohle	8454,3
0,1790 Wasserstoff	6202,1
1,2752	14656,4 Wärmeeinheiten erzeugen.

Ein Litre Terpentinöldampf bei 0° und 760 Druck wiegt 6,512 Gr. Es giebt beim Verbrennen 68350 Wärmeeinheiten, während die Elemente darin, getrennt verbrennend, 70231 geben würden.

Ich hoffe in der Folge einige sich hieraus ergebende Schlüsse zu entwickeln, die sich auf einige Fragen, welche die thierische Wärme betreffen, beziehen.

XLV.

Ueber die Quecksilberoxydulsalze und die daraus durch Ammoniak abgeleiteten Producte.

Von

J. Lefort.

(*Journ. de Pharmacie et de Chimie. III. Série. Juillet* 1845.)

Die vorliegende Abhandlung umfasst eine Bearbeitung mehrerer Quecksilberoxydulsalze. Ich habe mich überhaupt mit dem Studium derjenigen Salze beschäftigt, welche pharmaceutische Anwendung haben, habe indessen auch einige, welche bis jetzt nicht weiter angewandt sind, untersucht, und die salpetersauren Quecksilberoxydulsalze mit den durch Einwirkung von Ammoniak auf dieselben entstandenen Producten, so wie die salpetrigsauren, oxalsauren, jodsauren und essigsauren Quecksilberoxydulsalze einer neuen Prüfung unterworfen.

So weit es möglich war, habe ich die in den verschiedenen Salzen enthaltenen Elemente bestimmt; das Quecksilber ist nach der Methode von Millon bestimmt, welche ich je nach dem vorliegenden Salze modificirte.

Die Formeln für diese Salze habe ich nach dem neuen, von Erdmann und Marchand bestimmten Atomgewicht = 1250,9 berechnet.

Die Bestimmung des Stickstoffes war überhaupt unerlässlich, um die Formeln für die salpetersauren Salze festzustellen. Ich habe dazu den von Reiset und Millon angewandten Apparat sehr gut gefunden.

Es lag häufig das einzige Mittel zur Entfernung mancher Zweifel über die Formeln in einer genauen Wasserbestimmung, weshalb auch diese besonders genau ausgeführt wurden.

Ich erreichte meinen Zweck nicht gut durch Trennung des Wassers vom Quecksilber, besser aber durch gleichzeitiges Verdichten des Wassers und des Quecksilbers. Aus der vorher bekannten Menge des Quecksilbers wurde dann das Wasser durch Abzug des jenem angehörigen Gewichtes berechnet.

Um das Wasser und das Quecksilber zu bestimmen, ging ein Strom trockner und reiner Kohlensäure durch den Apparat, an dessen Ende ein gewogenes Chlorcalciumrohr das Quecksilber und das Wasser aufnahm.

In mehreren Fällen hatte ich die Frage zu beantworten, ob die vorliegenden Salze wirkliche Verbindungen oder nur Gemenge waren. Die Frage war oft von besonderer Delicatesse, und ich behaupte nicht sie stets gelöst zu haben. Ich fand indessen, dass, wenn ich einige Augenblicke die fraglichen Salze mit Goldblech rieb, dieses durch einige amalgamirt wurde, durch andere dagegen nicht. Sobald das Gold weiss wurde, fand ich stets leicht auf gewöhnlichem Wege, dass die Salze metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydsalze enthielten. Es schien mir, dass dieses Reagens weniger als die übrigen auf die Constitution der Quecksilbersalze einwirke.

Kohlensaures Quecksilberoxydul.

Die zur Darstellung dieses Salzes gegebenen Vorschriften sind sehr ungenau. Sie geben stets mehr oder weniger ein Product von verschiedenem Ansehen und verschiedener Zusammensetzung, welches Goldblech stets stark amalgamirt.

Man erhält auf folgende Weise ein reines, gleichartiges und constantes Product:

Man lässt tropfenweise sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine in der Kälte bereitete Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali fallen. Man erhält einen gelblich-weissen Niederschlag, der sich nur durch ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser gut auswäscht.

Nach hinreichendem Auswaschen und Abhalten des Lichtes während der Dauer der Operation trocknet man das Salz über *Schwefelsäure*. Nach völligem Trocknen stellt es ein hellgelbes

Pulver dar, welches Goldblech nicht amalgamirt, aber sehr schnell am Lichte schwarz wird und dann auf Gold reagirt.

Dieses Salz ist wasserfrei, es enthält nur ein wenig hygroskopisches Wasser, welches es bei 100° unter Zersetzung verliert. Bei 130° entwickelt es Kohlensäure und hinterlässt Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber. Kaltes Wasser verändert es nicht schnell, heisses Wasser zerstört es schnell, alle Säuren entwickeln daraus Kohlensäure.

					In Procenten:
I.	1,387	Salz gaben	1,200	Quecksilber	86,51
II.	1,231	— —	1,066	—	86,59
				berechnet	86,95

Dasselbe Salz wurde noch auf die Weise analysirt, dass das Gas, welches sich bei vollständiger Zersetzung des Salzes entwickelte, gemessen und der Rückstand gewogen wurde. Das aus Sauerstoff und Kohlensäure bestehende Gasgemenge stimmte mit dem Gewichtsverluste, welchen die folgenden Zahlen angeben:

0,896 Salz gaben 0,113 Verlust = 12,61 Proc.
berechnet 13,04.

Formel: Hg_2O, CO_2.

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul.

Das Salz, welches R. Kane als basisch-salpetrigsaures Quecksilberoxydul betrachtet, entsteht unter gewissen Umständen, wenn Quecksilber mit Salpetersäure behandelt wird.

Man kann vorzugsweise drei Bereitungsarten unterscheiden.

1) Man bringt gleiche Aeq. metallisches Quecksilber und Salpetersäure von $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser in einem Kolben zusammen und erwärmt das Ganze. Durch Abdampfen erhält man ein gelbes krystallisirtes Salz, welches ohne Zersetzung mit Wasser gewaschen werden kann. Dieses ist reines salpetrigsaures Quecksilberoxydul.

2) Wenn man eine sirupdicke Lösung von zweifach-salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche man mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt hat, mit metallischem Quecksilber zusammenbringt, so erhält man eine reichliche Menge von Krystallen des salpetrigsauren Oxyduls, welche häufig mit salpetersaurem Oxydul gemengt sind.

3) Wenn man die salpetersauren Quecksilberoxydulsalze in einem Metallbade bis zur Entwickelung rother Dämpfe erhitzt und den Rückstand, um das zugleich entstandene basisch-salpetersaure Oxydsalz aufzulösen, in einem mit Salpetersäure schwach angesäuerten Wasser aufnimmt, so erhält man ebenfalls salpetrigsaures Quecksilberoxydul.

Dieses Salz ist wenig in Wasser und schwacher Salpetersäure löslich. Salpetersäure, im Ueberschuss angewandt, verwandelt es sogleich in salpetersaures Salz. Der Einwirkung der Hitze widersteht es bis zu 280°, bei 290° fängt es an rothe Dämpfe zu entwickeln.

I. 2,007 Salz enthielten 1,636 Quecksilber = 81,51 Proc.
II. 1,4725 — — 1,2025 — = 81,66 —
berechnet 81,24.

Um das Quecksilber in den salpetrigsauren und salpetersauren Quecksilbersalzen zu bestimmen, ist es unerlässlich, Kupferspäne in dem Zersetzungsrohre vorzulegen, um die Oxydationsstufen des Stickstoffes zu zerstören.

I. 0,8120 Salz gaben 0,0473 Stickstoff = 5,83 Proc.
II. 0,8705 — — 0,0482 — = 5,93 —
berechnet 5,73.

Formel: $Hg_2 O, NO_3$.

Die Gegenwart der salpetrigen Säure erkennt man leicht in diesen Salzen, wenn man sie durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Man filtrirt das Quecksilberchlorür ab und die abgelaufene Flüssigkeit enthält die salpetrige Säure, welche man mit Schwefelwasserstoffwasser leicht durch Schwefelabsatz erkennen kann. Salpetersäure lässt unter diesen Umständen den Schwefelwasserstoff unverändert. Man sieht, dass Kane durch diese Reaction irregeleitet wurde, welcher, indem er das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmte, ein Gemenge von Schwefel und Schwefelquecksilber bei den salpetrigsauren Salzen berechnete.

Oxalsaures Quecksilberoxydul.

Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer Auflösung von Oxalsäure oder zweifach-oxalsaurem Kali mit der von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der erhaltene weisse Niederschlag ist in Wasser ganz unauflöslich und wird von Wasser nicht zersetzt.

Dieses Salz ist nicht wasserhaltig, wie dieses von Burckardt angegeben ist, es enthält nur eine geringe Menge Wasser, welches es nicht über Schwefelsäure verliert; es kann aber bei 100° ausgetrieben werden.

Wenn man es allmählig erhitzt, so kann man es ohne Explosion bei 110—120° zersetzen; erhitzt man es plötzlich, so detonirt es heftig genug. Es ist vor dem Lichte zu schützen, wodurch es sehr leicht zersetzt wird.

I. 2,366 Salz gaben 1,923 Quecksilber = 81,29 Proc.
II. 1,681 — — 1,377 — = 81,90 —
berechnet 81,66.

Formel: Hg_2O, C_2O_3.

Bei der Analyse dieses Salzes ist es nöthig, dasselbe mit dem 8—10fachen Gewicht kaustischem Kalk zu mengen; ohne diese Vorsicht explodirt es leicht.

Jodsaures Quecksilberoxydul.

Man erhält dieses Salz sehr rein durch Vermischen der Lösung von jodsaurem Natron oder von Jodsäure mit der Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Dieses Salz ist wasserfrei, es enthält nur eine geringe Menge Wasser, welche bis gegen 2 oder 3 Tausendtheile betragen kann und bei 100° fortgeht. Bei 250° zersetzt es sich in Quecksilberjodid, Quecksilberoxyd und Sauerstoff. Siedendes Wasser verändert es nicht.

Kalte Salpetersäure ist darauf ohne Wirkung; steigert man aber die Temperatur, so sieht man rothe Dämpfe erscheinen und es bildet sich jodsaures Quecksilberoxyd.

I. 0,699 Salz gaben 0,373 Quecksilber = 53,35 Proc.
II. 1,198 — — 0,644 — = 53,75 —
berechnet 53,42.

Um das Quecksilber in diesem Salze zu bestimmen, muss man es mit Kali und Kalk gemengt in's Zersetzungsrohr bringen; Kalk allein hält das Jod nicht vollständig zurück.

I. 0,738 Salz verloren 0,092 Sauerstoff = 12,46 Proc.
II. 1,972 — — 0,257 — = 13,02 —
berechnet 12,82.

Formel: Hg_2O, JO_5.

Essigsaures Quecksilberoxydul.

Unter allen Oxydulsalzen des Quecksilbers ist dieses das am besten bekannte, ich habe deshalb auch nur wenig hinzuzufügen.

Mit Essigsäure und salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt, erhält man es in weissen perlmutterglänzenden Schuppen; durch Wechselzersetzung von essigsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul dargestellt, erhält man es als einen weissen Niederschlag.

Man hat vorgeschlagen, dieses Salz aus essigsaurem Quecksilberoxyd und metallischem Quecksilber darzustellen, allein diese Methode hat keinen wesentlichen Vortheil, denn man muss sehr lange kochen, wenn man das Oxydsalz in Oxydulsalz verwandeln will.

I.	2,177 Salz gaben	1,692 Quecksilber	= 77,72	Proc.
II.	1,026 — —	0,793 —	= 77,29	—
		berechnet	77,22.	

Formel: $Hg_2O, C_4H_3O_3$.

Das Rohr, welches man bei der Zerstörung des Salzes anwendet, muss vorn zur Hälfte mit metallischem Kupfer gefüllt sein. In den hinteren Theil bringt man das Salz, mit kaustischem Kalk gemengt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Ich begnüge mich damit, die bestimmtesten Vorschriften zur Darstellung der vorzüglichsten Verbindungen dieser Art zu geben. Es würde zu weitläufig und ohne Nutzen sein, die Umstände anzugeben, unter welchen ich von den bisher gegebenen Vorschriften abweiche.

Die salpetersauren Quecksilberoxydulsalze, die ich bis jetzt isoliren konnte, sind folgende:

I.	Zweiatomiges saures salpetersaures Salz	$2Hg_2O, 2NO_5, 5HO\frac{HO}{2}$
II.	dasselbe Salz wasserfrei	$2Hg_2O, 2NO_5, HO$
III.	Zwischenstufe	$3Hg_2O, 2NO_5, 2HO\frac{HO}{2}$
IV.	zweiatomiges neutrales Salz	$2Hg_2O, NO_5, 2HO$.

Man kann alle diese salpetersauren Salze zu einer vielatomigen wasserhaltigen Gruppe vereinigen. Eine solche Gruppe befolgt dann bei ihrer Verbindung mit der Salpetersäure die Gesetze der vielatomigen wasserhaltigen Basen. Man muss darnach die vorigen Formeln schreiben:

I. $(Hg_2O)_2$, HO, $NO_5 + 4HO\frac{HO}{2}$, NO_5.
II. $(Hg_2O)_2$, $NO_5 + NO_5$, HO.
III. $(Hg_2O)_2$, NO_5, HO, $NO_5 + 2$ [HO, NO_5, $(Hg_2O)_2$, HO].
IV. HO, NO_5, $(Hg_2O)_2$, HO.

Das Salz No. III stellt ein Aeq. des Salzes II + 2 Aeq. des Salzes IV dar.

Sobald die Salpetersäure sehr concentrirt ist, erhält man immer ein Gemenge von Oxyd und Oxydulsalz mit salpetersaurem und salpetrigsaurem Salze, wenn auch das Quecksilber im Ueberschuss vorhanden ist. Man kann zwar das Oxydsalz vollständig in Oxydulsalz zurückführen, wenn man die Flüssigkeit verdünnt und längere Zeit mit Quecksilber kocht, aber dieses geht nur bei sehr langem Kochen vor sich. Operirt man in der Kälte und nimmt man eine Salpetersäure von 4 Aeq. Wasser, und verdünnt man diese mit dem halben Volumen Wasser, so erhält man stets Quecksilberoxydulsalz, wenn man das Metall im Ueberschuss angewandt hat. Es bildet sich sogar von Anfang an nur Oxydulsalz. Die folgenden Mittheilungen über diese Salze werden zeigen, wie man das eine oder andere erhält.

Das Salz No. I. $(H_2O)_2 NO_5$, HO, $+ 4HO\frac{HO}{2}NO_5$.

Man erhält dieses Salz, wenn man irgend eins der weiter unten beschriebenen in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Auch erhält man es, wenn man überschüssiges Quecksilber mit Salpetersäure von 4 Aeq. Wasser, welche man mit 1 — 2 Vol. Wasser verdünnt hat, in der Kälte behandelt, oder besser, wenn man damit bis auf die Hälfte einkocht. Das Salz, welches sich beim Abkühlen der Flüssigkeit abscheidet, krystallisirt in Rhomboëdern, ist farblos und in Wasser bis auf einen geringen Rückstand löslich.

An der Luft verliert es sein Wasser schnell, und wenn man es aufbewahren will, muss es rasch zwischen Fliesspapier getrocknet und in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Es schmilzt bei 70°.

I. 2,6625 Salz gaben 1,861 Quecksilber = 69,98 Proc.
II. 1,794 — — 1,239 — = 69,06 -
berechnet 69,69.

I. 1,728 Salz gaben 0,0847 Stickstoff = 4,90 Proc.
II. 1,508 — — 0,0730 — = 4,83 —
berechnet 4,94.

Wenn man dieses Salz über Schwefelsäure trocknet, so findet man, dass es $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser oder 7,13 Proc. verliert. Ich erhielt von:

I. 2,620 Salz 0,190 Wasser = 7,25 Proc.
II. 1,153 — 0,080 — = 6,93 —
berechnet 7,13.

I. 1,797 Salz 1,345 Quecksilber = 74,86 Proc.
II. 1,914 — 1,424 — = 74,39 —
berechnet 74,98.

1,089 Salz gaben 0,0536
Stickstoff = 4,98 Proc.
berechnet 5,31.

Formel für das entwässerte Salz: $(Hg_2O)_2 NO_5 + NO_5, HO$.

Salz No. III. $(H_2O)_2 NO_5, HO, NO_5 + 2[HO, NO_5, (Hg_2O)_2, HO]$.

Dieses Salz erhält man, wenn man überschüssiges Quecksilber und schwache Salpetersäure längere Zeit auf 40—80° erhitzt.

Es bildet sich aber auch noch auf folgende merkwürdige Weisen. 1) Wenn man eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali in salpetersaures Quecksilberoxydul giesst, bis sich ein Niederschlag bildet, so erhält man aus der davon getrennten Flüssigkeit Krystalle, welche einzig und allein dieses Salz sind. 2) Wenn man das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber zur Trockne verdampft und den Rückstand in kochendem Wasser aufnimmt, so erhält man daraus beim Erkalten dasselbe Salz. Es krystallisirt in schiefen Prismen, welche sich wenig an der Luft ändern.

I. 1,225 Salz gaben 1,0005 Quecksilber = 81,67 Proc.
II. 2,437 — — 1,999 — = 82,02 —
III. 2,815 — — 2,299 — = 82,03 —
berechnet 81,93.

I. 1,489 Salz gaben 0,0523 Stickstoff = 3,51 Proc.
II. 1,157 — — 0,0375 — = 3,10 —
berechnet 2,90.

			Wasser und Quecksilber.	In Procenten.	Abzuziehendes Quecksilber.	Wasser.
I. 2,685	Salz	gaben	2,2975	85,56	81,93	3,63
II. 2,310	—	—	1,972	85,37	81,93	3,44
					berechnet	3,68.

Diese letzten Salze werden sowohl durch kaltes als durch heisses Wasser zersetzt. Das Salz No. I wird zwar auch durch Wasser zersetzt, aber in viel geringerem Maasse. Diese Zersetzungserscheinungen haben viele Chemiker beschäftigt, welche die verschiedenen Zersetzungsgrade als eigenthümliche Salze beschrieben haben. Sobald man aber Wasser auf die beiden basischen Salze hat einwirken lassen, so amalgamiren sie Goldblech. Dazu hat Rose (Jahresber. Berzel. 1843) vollständig bewiesen, dass die Quecksilberoxydulsalze durch siedendes Wasser in Oxydsalz und metallisches Quecksilber zerlegt werden.

Einwirkung von Alkalien und kaustischem Ammoniak auf Quecksilberoxydulsalze.

Guibourt hat zuerst angegeben, dass das salpetersaure Quecksilberoxydul und das Quecksilberchlorür durch Kali oder Natron ein Gemenge von metallischem Quecksilber und Oxyd und nicht, wie man glaubte, Oxydul liefert.

Man ist sehr vielfach auf dieses Verhalten zurückgekommen und hat stets andere Resultate erhalten. Ich habe die geeignetsten Umstände, das Oxydul zu erhalten, aufgesucht und nach und nach eine grosse Anzahl von Salzen dazu angewandt, z. B. das kohlensaure, oxalsaure, jodsaure und essigsaure Quecksilberoxydul. Das erhaltene Product amalgamirte stets das Gold und verhielt sich wie ein Gemenge von Oxyd und Metall.

Es schien bisher, dass das Ammoniak eine sehr von den übrigen Alkalien verschiedene Wirkung ausübe, und es sind in vielen neueren Arbeiten bestimmte Formeln für die Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Halbschwefelquecksilber, Quecksilberchlorür und salpetersaures Oxydul aufgestellt.

Alle meine Versuche und Analysen führen mich zu der Meinung, dass das Ammoniak hierin gar nicht von Kali und Natron verschieden wirke, sondern sich nur durch sein besonderes Verhalten zu Quecksilberoxyd von jenen unterscheide. In allen Fällen, wo verdünntes *oder concentrirtes* Ammoniak auf Quecksilber-

oxydulsalze einwirkt, amalgamirt das Product auch stets das Goldblech. Ausserdem erkennt man daran alle Eigenschaften, welche den Producten der Einwirkung des Ammoniaks auf Oxydsalze angehören.

Das Quecksilberchlorür ist das einzige Quecksilberoxydulsalz, welches mit Ammoniak ein Product von constanter Zusammensetzung giebt; dieser Umstand erklärt sich indessen leicht daraus, dass der entstandene weisse Niederschlag durchaus unlöslich ist und so dessen Verhältniss zu dem metallischen Quecksilber nicht geändert wird.

Bei allen übrigen Salzen, wo die entstehenden ammoniakalischen Doppelverbindungen in Wasser oder kaustischem Ammoniak löslich sind, nimmt das metallische Quecksilber in dem Verhältniss der Löslichkeit derselben zu.

So erhält man, wenn man sehr concentrirtes Ammoniak im Ueberschuss auf schwefelsaures Quecksilberoxydul einwirken lässt, als Rückstand flüssiges Quecksilber.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man durch Ammoniak stets ein Gemenge, dessen Verhältniss der Bestandtheile ausserordentlich leicht abändert. Da dieses Product als *Mercurius solubilis Hahnemanni* Anwendung hat, so habe ich die je nach geringen Modificationen der Darstellung verschiedene Zusammensetzung desselben analytisch bestimmt.

Es genügt, wie ich zeigen werde, bei einer zwischen 0 und 25° verschiedenen Temperatur zu arbeiten und mehr oder weniger lange auszuwaschen, um ein sehr veränderliches Gemenge als Product zu erhalten, wenn man sich auch im Uebrigen genau an eine bestimmte Vorschrift hält.

Die Analyse des *Merc. solubil. Hahnem.* gab:

Nach 8maligem Auswaschen bei 0°.	16maligem Auswaschen bei 0°.	8maligem Auswaschen bei 25°.	16maligem Auswaschen bei 25°.
83,42	89,47	84,94	91,11 Proc.

Quecksilber.

XLVI.

Ueber eine Reihe von Doppelsalzen aus Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Von

Th. Brooks.

(A. d. Ber. d. Berl. Academie.)

Salpetersaures Quecksilberoxydul - Oxyd. — Man erhält dasselbe, wenn man 1 Theil Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 so lange kocht, bis das Metall vollkommen aufgelöst worden ist, worauf sich ein gelbes Salz absetzt, von dem die Mutterlauge abgegossen und das durch Pressen zwischen Löschpapier vollkommen davon befreit werden muss.

Das erhaltene Salz ist wasserfrei; es kann eine Temperatur von 200° C. ertragen, ohne zersetzt zu werden, die Zersetzung fängt erst bei 260° an.

Durch Reiben mit Chlornatrium wird das Salz braunroth. Setzt man Wasser zur Masse hinzu und filtrirt, so findet man in der filtrirten Flüssigkeit Quecksilberoxyd. Wird das Ungelöste mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst diese Quecksilberoxyd auf und hinterlässt Quecksilberchlorür ungelöst.

Durch Kochen mit Wasser beim Ausschluss der Luft entwickelt sich aus dem Salze nichts Gasartiges. Uebergiesst man es mit Schwefelsäure in der Kälte, so erfolgt nur langsam eine Zersetzung unter sehr allmähliger Entwickelung von farblosen Dämpfen; erst durch's Erhitzen, beim Ueberschuss der Schwefelsäure, werden die Dämpfe röthlich. Mit Kaliauflösung behandelt, erhält man aus der filtrirten Auflösung Krystalle von salpetersaurem Kali.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Säure des Salzes Salpetersäure sei und keine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffes.

Die Analyse ergab, dass die Sauerstoffmengen in den Basen zu der der Salpetersäure sich verhalten wie 3 : 5, und die des Quecksilberoxyduls zu dem des Quecksilberoxyds wie 1 : 2. Die Zusammensetzung des Salzes kann daher wohl am besten durch die chemische Formel $\dot{\bar{H}}g_2 \ddot{\bar{N}} + \dot{H}g_4 \ddot{\bar{N}}$ ausgedrückt werden.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul-Oxyd. — Durch das salpetersaure Quecksilberoxydul-Oxyd können andere basische Quecksilbersalze dargestellt werden, welche Oxydul und Oxyd enthalten.

Wird das salpetersaure Salz mit einem Ueberschuss einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron sehr schwach erhitzt, nicht aber damit gekocht, so löst sich salpetersaures Natron auf, und es bildet sich ein dem salpetersauren entsprechendes schwefelsaures Salz.

Dieses Salz hat eine ähnliche Farbe wie das analoge salpetersaure Salz. Es ist unlöslich in Wasser und enthält, völlig ausgewaschen, keine Spur von Salpetersäure.

Die Analyse ergab ganz übereinstimmend mit dem salpetersauren Salze eine Zusammensetzung, welche durch die chemische Formel $\dot{\overline{\mathrm{H}}}\mathrm{g}_2 \dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}_4 \dddot{\mathrm{S}}$ ausgedrückt werden kann.

Das basische schwefelsaure Quecksilberoxyd, welches in dem Salze mit basisch-schwefelsaurem Quecksilberoxydul verbunden ist, ist von anderer Zusammensetzung als das bisher allein bekannte basische schwefelsaure Quecksilberoxyd, das durch Behandlung des neutralen Salzes mit Wasser entsteht und das den Namen *Turpethum minerale* erhalten hat. Diess hat bekanntlich die Zusammensetzung $\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}_3 \dddot{\mathrm{S}}$.

Dieser Umstand war die Veranlassung, dass Hr. Brooks die Producte der Zersetzung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds durch Wasser genauer untersuchte. Die allgemeine Meinung ist, dass dasselbe in ein basisches und in ein saures Salz durch Wasser zerfällt. Hr. Brooks konnte aber auf keine Weise das saure Salz darstellen. Die Zersetzung geschieht auf eine ähnliche Weise, wie bei anderen Salzen, die eine schwache Base enthalten; das Wasser tritt bei der Zersetzung als Base auf und scheidet das schwach basische Oxyd rein oder als basisches Salz aus.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul-Oxyd. — Es entsteht aus dem salpetersauren Salze durch Behandlung desselben mit einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron ($\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}_2 \ddot{\overline{\mathrm{P}}} + \dot{\overline{\mathrm{H}}}$). Man erhitzt beides sehr schwach, aber nicht bis zum Kochen, und süsst es sehr lange mit kaltem Wasser aus.

Das Salz ist ebenfalls von gelber Farbe, nur etwas dunkler als das salpetersaure Salz. Es wird an der Luft auf der Ober-

fläche schwärzlich, besonders im feuchten Zustande. Es enthält keine Salpetersäure, auch konnte bei der Untersuchung kein Natron darin gefunden werden.

Die Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydul-Oxyds durch phosphorsaures Natron geschieht auf eine andere Weise als durch schwefelsaures Natron. Bei letzterer Zersetzung bleibt die ganze Masse des Oxyds und des Oxyduls ungelöst und geht in die Zusammensetzung des entstandenen, unlöslichen, schwefelsauren Salzes; bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes aber durch phosphorsaures Natron wird ein Theil, wiewohl ein sehr geringer, ausgeschieden und löst sich mit dem Ueberschuss des phosphorsauren und mit dem salpetersauren Natron auf.

Das Salz enthält Wasser, welches sich aus ihm nicht bei 100° verflüchtigen lässt, sondern erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz sich zersetzt.

Die Analysen des Salzes gaben, wenn ein Salz von verschiedenen Bereitungen zur Untersuchung angewandt wurde, nicht übereinstimmende Resultate. Hr. Brooks wagt es daher nicht, eine Ansicht über die Zusammensetzung des Salzes und über die Art der Zersetzung, welche bei der Darstellung desselben stattfindet, anfzustellen.

Wird das salpetersaure Oxydul-Oxyd durch eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron (neutrales ^{b}phosphorsaures Natron nach Berzelius) behandelt, so wird es schon in der Kälte zersetzt. Es entsteht ein Salz, das eine dunklere Farbe als die andern Doppelsalze hat. Die vom entstandenen Salze getrennte Flüssigkeit enthält viel Quecksilberoxydul, aber nur wenig Quecksilberoxyd.

Das erhaltene Salz wird sehr leicht, schon durch Auswaschen mit kochendem Wasser, zersetzt. Es bildet sich dadurch metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Oxyd. — Das salpetersaure Doppelsalz, mit einer Auflösung von neutralem oxalsaurem Kali behandelt, scheint in der Kälte keine Zersetzung zu erleiden; aber sie tritt ein bei einer Temperatur von 30° bis 50°. Die vom entstandenen Salze getrennte Flüssigkeit enthält weder Quecksilberoxydul noch Oxyd.

Das erhaltene Salz ist frei von Salpetersäure; es hat eine braunrothe Farbe, wird aber sehr leicht, schon bei einer Tempe-

ratur, die weit unter der Kochhitze des Wassers ist, zerlegt und in eine graubraune Masse verwandelt, die viel metallisches Quecksilber enthält. Das Doppelsalz erleidet diese Zersetzung weit früher, sowohl als das oxalsaure Quecksilberoxydul, als auch als das oxalsaure Quecksilberoxyd.

XLVII.

Analyse vier verschiedener Arten von arsensaurem Kupferoxyd.

Von

A. Damour.

(*Ann. de Chim. et de Phys., III. Série. Avril* 1845.)

Die Eintheilungen, welche die Mineralogen bis jetzt unter den natürlichen arsensauren Kupferoxyden versucht haben, sind mehr nach ihren äusseren Eigenschaften als durch genaue Ermittelung ihrer Zusammensetzung festgestellt. Die Analysen von Chenevix und Ficinus, welche schon zu alt sind, haben zwar die Hauptbestandtheile dieser Minerale kennen gelehrt, aber sie liessen über die chemischen Proportionen derselben grosse Ungewissheit. Neuere Analysen von Turner, Richardson, v. Kobell und Trolle-Wachtmeister gaben zuerst genauere Auskunft über diesen interessanten Gegenstand. Die vorliegende Arbeit erstreckt sich ebenfalls auf vier Verbindungen der Art. Ich wurde durch die Güte des Hrn. Dufresnoy in den Stand gesetzt, diese Analysen ausführen zu können, welcher mir Proben von grosser Reinheit aus der Sammlung der *Ecole royale des Mines* und des *Collége de France* zu Gebote stellte.

Ich werde zuerst die Charaktere dieser Körper angeben und darauf die Methode der Analyse mit ihren Resultaten und Formeln folgen lassen. Die Formeln endlich betrachte ich nur als ein Mittel, um darnach einigermaassen die Proportionen ihrer Zusammensetzungen in Zahlen angeben zu können. Die untersuchten Minerale sind: *Olivenit*, *Aphanès*, *Erinit* und *Liroconit*, welche unter diesen Benennungen in der Mineralogie von Beudant beschrieben sind.

Olivenit.

(*Olivenerz; Cuivre arséniaté prismatique droit; Cuivre en octaèdre aigu.*)

Ein nach der Grnndform des geraden rhombischen Prisma's krystallisirtes Mineral, von dunkelgrüner Farbe und blass olivengrünem Pulver; den Flussspath ritzend. Spec. Gewicht = 4,378. Bruch glasig.

In einem Kölbchen erhitzt, entwickelt es Wasser, welches ohne Wirkung auf Reagenzpapiere ist; es wird dabei grün wie Chromoxyd. Steigert man die Temperatur noch mehr, so wird es grauschwärzlich.

Auf Platin erhitzt, schmilzt es und krystallisirt beim Erkalten.

Auf Kohle schmilzt es leicht, entwickelt einen arsenikalischen Rauch und hinterlässt ein dehnbares Kupferkorn, welches äusserlich röthlich und innerlich graulich ist.

Es ist sehr leicht in Säuren und auch in Ammoniak, wiewohl langsam, auflöslich.

Aphanès (von Cornwall).

(*Cuivre arséniaté prismatique triangulaire; Cuivre arséniaté en prisme rhomboïdal oblique.*)

Ich kenne dieses Mineral nur in Nadeln krystallisirt oder als schalig krystallinische Massen, von sehr dunkelblauer Farbe. Das Pulver ist blaugrün. Es ritzt den Gips und wird vom Kalkspath geritzt. Spec. Gewicht = 4,312.

Im Kölbchen erhitzt, entwickelt es Wasser und schwärzt sich. Auf Platin vor dem Löthrohre behandelt, wird es schwarz, schmilzt und krystallisirt beim Erkalten.

Auf Kohle schmilzt es leicht, entwickelt arsenikalische Dämpfe und hinterlässt ein dehnbares Kupferkorn.

Es ist in Säuren und Ammoniak löslich.

Erinit (von Cornwall).

(*Kupferglimmer; Euchlorglimmer; Cuivre arséniaté rhomboédrique.*)

Es krystallisirt im rhomboëdrischen Systeme und stellt gewöhnlich sechsseitige, durchsichtige, schön smaragdgrüne Tafeln dar. Giebt ein blassblaues Pulver. Es ritzt den Gips und wird vom Kalkspath geritzt. Spec. Gewicht = 2,659. Es ist der Basis eines sechsseitigen Prisma's parallel spaltbar.

Im Kölbchen erhitzt, knistert es nach Art des Diaspors, spaltet sich in äusserst leichte Schuppen von blass-olivenfarbener Farbe

und giebt ein auf Reagenzpapier unwirksames Wasser ab. Es schmilzt auf der Kohle unter Entwickelung von Arsengeruch und hinterlässt eine schwärzliche Schlacke, welche ein metallisches Kupferkorn einschliesst.

Es ist in Säuren löslich.

Sehr dünne Blättchen dieses Minerals, die dem Ansehen nach sehr rein waren, lösten sich beim Uebergiessen mit kaustischem Ammoniak sehr leicht und hinterliessen dabei nur einige thonige Flocken.

Da ich nur sehr wenig von dieser zu Paris seltenen Substanz besass, so konnte ich diese Versuche nicht so wiederholen, wie ich es wünschte.

Liroconit (von Cornwall).

(*Linsenerz*, *Liroconmalachit*; *Cuivre arséniaté ou octaèdre obtus.*)

Ein nach der Grundform des geraden rhombischen Prisma's krystallisirendes Mineral, von himmelblauer, bisweilen blaugrüner Farbe. Es giebt ein blassblaues Pulver, hat unebenen Bruch und ritzt den Kalkspath. Spec. Gewicht = 2,964.

Im Kölbchen erhitzt, entwickelt es ein Wasser ohne Reaction auf Lakmuspapier, darauf wird es grün und fängt an zu glühen. Nach dem Glühen hat es eine dunkelbraune Farbe.

Auf Platin erhitzt, schmilzt es nur an den Rändern und ertheilt der Löthrohrflamme eine schön blaue Farbe. Auf der Kohle schmilzt es langsam und geht in eine rothe Kugel zusammen, die sich leicht pulvern lässt und ein ziegelrothes Pulver giebt. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, bildet es eine röthliche Schlacke und lässt glänzend weisse Metallkörner erkennen, die ein wenig dehnbar sind. Diese Körner von Arsenkupfer gaben beim Erhitzen im Glasrohr einen krystallinischen Beschlag von arseniger Säure.

Salzsäure löst dieses Mineral leicht auf. Versetzt man diese Auflösung mit schwefligsaurem Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag von Phosphorsäure enthaltender Thonerde. Kochende Kalilösung zersetzt den Liroconit. Sie nimmt den grössten Theil der Arsensäure auf und viel Thonerde, und hinterlässt ein schwarzes Pulver, welches zum grössten Theil Kupferoxyd ist.

Sättigt man diese alkalische Flüssigkeit mit einer Säure und fällt man dann mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer und arsensaurer Thonerde. Die abgesonderte

Flüssigkeit enthält eine grosse Menge Arsensäure. Ungeachtet der Gegenwart von Thonerde löst das Ammoniak den Liroconit leicht und vollständig auf.

Hat man dagegen dieses Mineral durch Glühen wasserfrei gemacht und darauf mit Ammoniak behandelt, so löst es sich nur theilweise, es hinterlässt einen rostbraunen Rückstand, welcher viel Thonerde und Kupferoxyd enthält; siedende Kalilauge zersetzt es, Arsensäure und Thonerde lösen sich darin, es bleibt ein Rückstand von Kupferoxyd, welcher noch Arsensäure enthält.

Die angegebenen Charaktere zeigen schon, dass diese Minerale Arsensäure, Kupferoxyd und Wasser enthalten, das letztere enthält ausserdem noch Thonerde. Ausserdem fand ich in allen variable Mengen von Phosphorsäure.

Zur Analyse dieser Substanzen wurde folgender Weg eingeschlagen.

Das arsensaure Kupferoxyd wurde, nachdem es im luftleeren Raum getrocknet und gewogen war, in Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft. Die getrocknete Masse wurde in einem etwas angesäuerten Wasser aufgelöst und filtrirt, um einige Quarzkörner dadurch zu entfernen, welche das Mineral eingesprengt enthält. Ich setzte noch einige Tropfen Salzsäure und dann schwefligsaures Ammoniak hinzu und liess das Ganze 24 Stunden stehen, um die Arsensäure in arsenige Säure überzuführen, welche letztere in der Lösung bleibt. Die Flüssigkeit wurde darauf erhitzt, um die schweflige Säure auszutreiben, und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Hierdurch wurden Schwefelkupfer und Schwefelarsen gefällt, die ich auf einem Filter sammelte.

Nachdem diese Flüssigkeit filtrirt war und einige Tage lang ohne weiteren Absatz von Schwefelmetallen gestanden hatte, wurde sie mit Ammoniak und Schwefelammonium zur Abscheidung einiger Spuren von Eisen versetzt und beim Liroconit auf diesem Wege zugleich Thonerde gefällt.

Das Schwefeleisen wurde in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt. Die Behandlung der Thonerde werde ich weiter unten angeben.

Die vom Schwefeleisen gesonderte Flüssigkeit enthielt noch Phosphorsäure. Um diese Säure zu bestimmen, goss ich Salpetersäure in die Flüssigkeit, erhitzte, filtrirte und fällte sie durch

Zusatz einer Eisenlösung von bekanntem Eisengehalt und Ammoniak, nach der Methode von Berthier.

In den Fällen, wo dieses Mineral auch noch Thonerde enthielt, wurde dieselbe mit der Thonerde gefällt und erforderte noch eine besondere Analyse dieses Niederschlags.

Die gefällte phosphorsaure Thonerde wurde getrocknet, mit Kieselerde und Soda gemengt und das Gemenge in einem Platintiegel geschmolzen. Durch Behandeln mit heissem Wasser wurde das phosphorsaure Natron, überschüssige kohlensaure und kieselsaure Natron ausgezogen, wobei die Thonerde als ein Natronsilicat zurückblieb; dieses wurde ausgewaschen und aufgehoben. Aus der abgelaufenen Flüssigkeit wurde durch kohlensaures Ammoniak etwas Kieselsäure abgeschieden und darauf aus der angesäuerten Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Eisenlösung gefällt.

Das hinterbliebene Thonerdesilicat wurde nach den gewöhnlichen Methoden behandelt, um die Kieselsäure abzuscheiden, und die Thonerde dann mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die abgeschiedene Thonerde verhielt sich gegen verschiedene zur Prüfung angewandte Reagentien als solche.

Das Schwefelarsen und Schwefelkupfer wurde im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und darauf in einem Kugelrohr durch einen Strom trocknes Chlor bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt. Das rechtwinklig umgebogene Ende des Rohres tauchte in reines Wasser. Nach Verlauf einiger Stunden wurde das Rohr erhitzt und die flüchtigen Producte in's Wasser getrieben. Der Rückstand war Kupferchlorid und Kupferchlorür.

Nach beendigter Operation löste ich den Rückstand in Wasser, verwandelte Alles vollständig in Chlorid und fällte das Kupferoxyd mit Kali bei Siedehitze.

Die flüchtigen und durch das Wasser zersetzten Producte setzten Schwefel in der Vorlage ab, die Lösung enthält Arsensäure und Schwefelsäure und das überschüssige Chlor. Letzteres wurde durch Erhitzen entfernt, der Schwefel durch Filtriren abgesondert und die Flüssigkeit zur Reduction der Arsensäure zuerst mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt. Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Kochen entfernt und das Arsen dann mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelarsen bestimmt, woraus dann die Quantität der Arsensäure berechnet wurde.

Das Wasser wurde in einem besonderen Versuche durch Glühen der im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Substanz bestimmt.

Diese Analysen gaben folgende Resultate:

Olivenit (von Cornwall).

Schön auf Quarz krystallisirt; 0,6260 gaben:

			Sauerstoff.		Verhältniss.
Arsensäure	0,2183	0,3487	0,1211	0,1403	5
Phosphorsäure	0,0215	0,0343	0,0192		
Kupferoxyd	0,3560	0,5686		0,1147	4
Wasser	0,0233	0,0372		0,0330	1
	0,6191	0,9888.			

Aus diesem Resultate kann man folgende Formel ableiten:

$$Cu_4\,(As\,P)_5 + Aq = \dot{Cu}_4\,(\ddot{As}\,\ddot{P})\,\dot{H}.$$

Ich habe diese Analyse nicht wiederholt, da sie mit der von v. Kobell sehr gut stimmt.

Die Rechnung gab:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
$As\,O_5$	0,1440,08	0,4073	0,1414	5
$(Cu\,O)_5$	0,1982,76	0,5609	0,1131	4
$H\,O$	0,0112,48	0,0318	0,0282	1
	0,3535,32	1,0000.		

Aphanès (von Cornwall).

In schalig krystallinischen Blättern.
1,0190 gaben:

			Sauerstoff.		Verhältniss.
Arsensäure	0,2760	0,2708	0,0940	0,1024	5
Phosphorsäure	0,0153	0,0150	0,0084		
Kupferoxyd	0,6400	0,6280		0,1269	6
Wasser	0,0771	0,0757		0,0674	3
Eisenoxyd	0,0051	0,0049			
	1,0135	0,9944.			

Dieselben Resultate giebt die Formel:

$$Cu_6\,(As\,P)_5\,Aq_3 = \dot{Cu}_6\,(\ddot{As}\,\ddot{P}) + \dot{H}_3.$$

Die Rechnung darnach giebt:

			Sauerstoff.	Verhältniss
$As\,O_5$	1440,08	0,3030	0,1052	5
$(Cu\,O)_6$	2974,14	0,6259	0,1262	6
$(H\,O)_3$	337,44	0,0711	0,0631	3
	4751,66	1,0000.		

Erinit (von Cornwall).

			Sauerstoff.		Verhältniss
Arsensäure	0,1180	0,1935	0,0672	0,0744	5
Phosphorsäure	0,0079	0,0129	0,0072		
Kupferoxyd	0,3227	0,5292		0,1067	6
Wasser	0,1460	0,2394		0,2128	12
Thonerde	0,0110	0,0180			
	0,6056	0,9930.			

II. 0,4225 Grm. gaben:

			Sauerstoff.		Verhältniss
Arsensäure	0,0899	0,2127	0,0738	0,0825	5
Phosphorsäure	0,0066	0,0156	0,0087		
Kupferoxyd	0,2210	0,5230		0,1055	6
Wasser	0,0954	0,2258		0,2007	12
Thonerde	0,0101	0,0213			
	0,4230	0,9984.			

Diese Resultate entsprechen der folgenden Formel:

$$Cu_6\,(As\,P)_5\,Aq_{12} = \dot{C}u_6\,(\ddot{A}s\,\dddot{P})\,\dot{H}_{12}.$$

Die Rechnung giebt:

			Sauerstoff.
$As\,O_5$	1440,08	0,2498	0,0867
$(Cu\,O)_6$	2974,14	0,5160	0,1041
$(H\,O)_{12}$	1349,76	0,2342	0,2081
	5763,98	1,0000.	

Die geringe Menge aus diesem Mineral abgeschiedener Thonerde enthielt Phosphorsäure. Die gefundene Menge derselben *ist daher ein wenig zu gering.*

Liroconit (von Cornwall).

			Sauerstoff.		Verhältniss.
Arsensäure	0,2325	0,2222	0,0771	0,0966	15
Phosphorsäure	0,0365	0,0349	0,0195		
Kupferoxyd	0,3890	0,3718		0,0750	12
Thonerde	0,1013	0,0968		0,0452	6
Wasser	0,2666	0,2549		0,2265	32
	1,0259	0,9806.			

Eine zweite, sehr nett krystallisirte Probe von blauer Farbe gab von 0,8020 Grm.:

			Sauerstoff.		Verhältniss.
Arsensäure	0,1797	0,2240	0,0778	0,0959	15
Phosphorsäure	0,0260	0,0324	0,0181		
Kupferoxyd	0,3000	0,3740		0,0754	12
Thonerde	0,0810	0,1009		0,0471	6
Wasser	0,2040	0,2544		0,2261	32
	0,7907	0,9857			

Diese Resultate lassen sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$2\,\dot{C}u_6\,(As\,P)_5 + Al_6\,(As\,P)_5 + 32\,Aq =$$
$$2\,\dot{C}u_6\,(\ddot{A}s\,\ddot{P}) + \ddot{A}l_2\,(\ddot{A}s\,\ddot{P}) + 32\,\dot{H}.$$

Die Rechnung giebt darnach:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
$3\,(As\,O_5)$	4320,24	0,2851	0,0989	15
$12\,Cu\,O$	5948,28	0,3925	0,0791	12
$2\,Al_2,O_3$	1284,66	0,0848	0,0396	6
$32\,H\,O$	3599,56	0,2376	0,2112	32.

Eine Analyse von Trolle-Wachtmeister gab:

Arsensäure	0,2079
Phosphorsäure	0,0361
Kupferoxyd	0,3519
Thonerde	0,0803
Eisenoxyd	0,0341
Wasser	0,2224
Kiesel	0,0404
Gangart	0,0295
	1,0026.

Zieht man den Kiesel und die Gangart ab, so erhält man:

		Sauerstoff.	
Arsensäure	0,2229	0,0774	0,0990
Phosphorsäure	0,0287	0,0216	
Kupferoxyd	0,3773		0,0761
Thonerde	0,0861		0,0402
Eisenoxyd	0,0366		—
Wasser	0,2384		0,2119
	1,0000.		

Die oben vorgeschlagene Formel lässt sich auch hierauf anwenden. Die von Trolle-Wachtmeister ist folgende:

$$3\,\dot{C}u_4,\,\ddot{\ddot{A}}s\,\dot{H}_8 + 2\,\ddot{\ddot{A}}l\,\dot{H}_3$$

und stellt Thonerdehydrat, mit arsensaurem Kupferoxyd verbunden, dar.

In allen Fällen scheinen mir die Charaktere des Liroconits und namentlich seine vollkommene Löslichkeit in Ammoniak bei einem bedeutenden Thonerdegehalt dahin zu deuten, dass diese in einer bestimmten Verbindung in dem Mineral enthalten ist. Wenn diese von einem beigemengten thonigen Minerale herrührte, würde sie durch Ammoniak auch abscheidbar sein. Ich habe mich aber wiederholt überzeugt, dass bei allen meinen Proben eine nur unbedeutende Menge ungelöst blieb und dass in der alkalischen Lösung Thonerde enthalten war.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass sich alle diese Minerale in Ammoniak auflösen. Die Auflöslichkeit in Ammoniak scheint im umgekehrten Verhältniss zu der in der Verbindung enthaltenen Menge von Arsensäure zu stehen. So ist der Olivenit, der mehr davon enthält als die übrigen, am schwersten auflöslich, der Aphanès dagegen leichter, der Erinit und Liroconit lösen sich sehr schnell.

Es scheint demnach, dass es 5 bestimmte Verbindungen dieser Art von Mineralien gebe, die von mir analysirten und der Euchroït, welcher kürzlich von Kühn analysirt wurde, welcher dafür die Formel:

$$(\dot{C}u_3\,\ddot{\ddot{A}}s + 6\,\dot{H}) + \dot{C}u\,\dot{H}$$

giebt.

Der Kupferschaum, in welchem v. Kobell 13 Proc. kohlen*sauren* Kalk, mit arsensaurem Kupferoxyd verbunden, fand, scheint

noch eine eigne Species zu sein; das Strahlerz, welches nach Chenevix gegen 27 Proc. Eisenoxyd in Verbindung mit arsensaurem Kupferoxyd enthält, ist wenig zu Paris bekannt und verdiente von Neuem analysirt zu werden.

XLVIII.

Ueber das Eisenerz, welches sich in den Sümpfen und Seen bildet.

Von

A. Daubrée.

(*Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Tome XX.*)

Es ist bekannt, dass beträchtliche Lager Eisenerz, der jüngsten Formation angehörig, in verschiedenen niederen oder morastigen Gegenden Europa's vorkommen. Dieses Erz, welches vorzüglich aus Eisenoxydhydrat besteht, findet sich bald in Suspension in den Wassern von Sümpfen und Seen, bald in sandigen Strichen verbreitet, und in diesem Falle nur in einer sehr geringen Tiefe unter der Erdoberfläche. Nach seinem Vorkommen hat es die Namen bekommen: *Sumpferz*, *Seeerz*, *Wiesenerz*, *Rasenerz*.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese eisenhaltigen Lager in jüngster Zeit gebildet sind; denn nicht allein, dass sie über Gries und Diluvialsand auftreten, so begegnen uns auch Producte menschlicher Industrie, wie Handwerkszeuge oder Bruchstücke von Topfarbeit, welche in das feste Erz eingeschlossen sind. Ausserdem will man an verschiedenen Orten Schwedens und Deutschlands entdeckt haben, dass Eisenerz sich an Stellen wiedererzeugt, wo man es früher in Menge gewonnen hatte.

Die Gegenden Europa's, in denen das Sumpferz besonders häufig ist, sind: die Niederlausitz, Schlesien, Polen, Pommern, die Ebenen von Mecklenburg, das Banat, einige Nachbarländer des Rheins, unter andern Holland; Dänemark; in dem russischen Reiche Liefland, Kurland, Finnland, das Gouvernement Olonetz und die Ufer des Donetz; endlich viele Seen Schwedens und Nor-

wegens. Es ist auch ausserhalb Europa's nachgewiesen worden namentlich in den Grasflächen des nördlichen Amerika, in Connecticut *), und in Afrika in den Sandwüsten von Kordofan. Es wird an vielen Orten zur Fabrication des Eisens verwandt.

Charakteristisch für alle diese eisenhaltigen Lager ist ihr Vorkommen in der Nähe von Wasserläufen, sei es in den Ebenen, wo sie eine sehr geringe Schnelle annehmen und sich in morastige Lachen theilen, sei es in den Landseen, welche von den Flüssen ihren Zufluss bekommen. Das erstere Vorkommen, welches das häufigste ist, findet sich in Deutschland entlang der Oder, der Elbe, der Neisse, der Spree u. s. w. Mehr als tausend Seen Schwedens, Norwegens, Finnlands und des nördlichen Russlands liefern Beispiele für das zweite Vorkommen.

Wenn dieses Erz im Boden lagert, so findet es sich selten über 1 Meter tief; Rasen, Heide, Sand, Schlamm oder sehr oft auch Torf bedecken es; seine Mächtigkeit übersteigt selten 0,60 bis 1 Meter und ist in der Regel weit geringer.

Das Erz vom Grunde der Seen kommt oft in isolirten Körnern vor, von sphäroïdischer Gestalt, mit concentrischer Structur, welche zuweilen mit dem Roogensteine Aehnlichkeit hat, der in der tertiären Formation so häufig ist; man trifft es auch in kleinen flachen Strandsteinen von 1 Centimeter Durchmesser.

Obgleich der Niederschlag des Eisenoxyds sich auf der Oberfläche des Festlandes ununterbrochen in einer solchen Menge bildet, dass daraus nutzbare Lager entstehen, so ist doch das Wesen der Erscheinung noch nicht aufgeklärt. Man hat anfangs angenommen, dass das Erz durch die Zersetzung des in verschiedenen Strichen so verbreiteten Schwefelkieses unter dem Einflusse der Luft und des Wassers sich erzeugen könnte. Eine andere Ansicht war die, dass es durch gashaltige Mineralquellen, welche das Eisen im aufgelösten Zustande führen, den tiefliegenden Gegenden überbracht werde. Seitdem des Hrn. Ehrenberg Entdeckungen die wichtige Rolle der mikroskopischen Organismen in verschiedenem Boden nachgewiesen haben, seitdem dieser Naturforscher in den Sümpfen ocherhaltige Häutchen, welche durch Anhäufung eisenhaltiger Rückenschilde von der Gattung *Galionella* gebildet sind, in grosser Menge gefunden hat, ist man zu der An-

*) *Percival on Connecticut*, p. 473.

nahme gekommen, dass diese Thiere das in den Wassern zerstreute Eisen zu mächtiger Anhäufung concentriren könnten. Es will mir aber nach zahlreichen, in der Rheinebene beobachteten Analogien scheinen, als wenn die vor mehreren Jahren von Hrn. Kindler *) gemachte Beobachtung über die Entfärbung des eisenhaltigen Sandes durch die Nähe von faulen Baumwurzeln bei der fraglichen Erscheinung besonders wesentlich wäre.

Diese Beobachtungen über die Auflösung und den Niederschlag des Eisenoxyds in der Natur führen zu folgenden Schlüssen.

Das Eisenoxyd, wie es als Beimengung des lockern Bodens, der pflanzliche Stoffe in ihrer Zersetzung enthält, vorkommt, wird durch die Regenwasser, welche sich hineinziehen, unter dem Einflusse von gewissen faulen Producten dieser Pflanzen aufgelöst. Es ist diess eine schon von Hrn. Kindler beobachtete Thatsache. Die Entfärbung des Thons und des eisenhaltigen Sandes durch die Wurzeln der in Fäulniss übergegangenen Pflanzen findet sich auf den weiten Strecken in der Ebene des Rheins und in Lothringen. Eine in sandigem Thone gelegene Wurzel entzieht das Eisen in der Regel auf 1 bis 5 Centimeter im Umkreis. Lässt der Boden das Wasser leicht durch, wie der Sand, so erzeugt diese Lösung in den tiefern Gegenden zahlreiche eisenhaltige Quellen.

Auf ähnliche Weise verhalten sich die Amphibol- und Pyroxen-Felsen, wenn sie im erdigen Zustande weggeführt werden, und andere eisenhaltige Felsen, sobald sie sich in den nämlichen Verhältnissen wie der oben erwähnte gelbe Sand befinden. Es scheint, dass das Eisenoxyd, welches durch die Vermittlung des angrenzenden Pflanzenstoffes wenigstens zum Theil in das Oxydul sich verwandelt, durch die Einwirkung der Kohlen- und Quellsäure in den Zustand der Löslichkeit in Wasser übergeführt wird. Schon Berzelius hatte die Vermittlung der Quellsäure in dieser Erscheinung **) als sehr wahrscheinlich nachgewiesen.

Ueberall, wo das Wasser dieser Quellen langsam an der Luft fliesst, setzt es, besonders im Sommer, eine gallertartige, schwärzlich-braune Masse ab, welche vorzüglich aus Eisen-Oxydul und -Oxyd, verbunden mit Kohlensäure, Quellsäure und Wasser, besteht. Manganoxyd fehlt darin selten und entsteht wahrscheinlich

*) Poggendorff's Ann. Bd. XXXII. S. 203.

**) Berzelius's *Jahresbericht*, XVII. S. 210.

durch die nämlichen Reactionen wie das Eisenoxyd. Die Kohlensäure wird in dem Maasse frei, als das Oxydul in den Zustand des Oxyds übergeht, und bleibt, nachdem die Substanz bei der gewöhnlichen Temperatur auf dem natürlichen oder künstlichem Wege ausgetrocknet ist, nur in Spuren zurück.

Wenn der Niederschlag der Quelle einige Tage in ihrem Graben gelegen hat, ist er ausserdem mit vielen kieseligen Infusorien-Panzern, welche den Gattungen *Navicula* und *Galionella* angehören, so wie mit zahlreichen Oscillarien gemischt. Das um eine jede solche Quelle gebildete Lager wird zur Zeit des hohen Wasserstandes einem nahen Bache oder Flüsschen zugeführt; es schliesst auch die eisenhaltige Verbindung ein, welche noch unzersetzt in der Auflösung zurückgeblieben ist. So lange dieser Strom oder dieses Flüsschen rasch fliesst, setzt sich in seinem Bette nichts ab; wo aber ihre Schnelligkeit beträchtlich abnimmt, besonders in den stehenden Wasserlachen, welche sie in geringer Entfernung von ihrem Bette ernähren, schlägt sich das suspendirte oder noch in Lösung befindliche Oxyd allmählig nieder. Indem sich der Niederschlag dann an den Seiten in den Sand zieht, scheidet es sich in Form von Adern und Nieren aus, welche nach einer gewissen Zeit als Eisenerz gewonnen werden können.

Daher begreift man, dass die ganze Masse des durch einen Fluss fortgeführten Eisenoxyds in dieser Weise sich nicht an seinen Ufern entlang absetzen kann, ausser an den Stellen, wo er durch beträchtliche Ausbauchung Seen bildet, wie in Scandinavien oder Finnland. Der Ueberschuss geht in den benachbarten Fluss, längs dem dieselbe Erscheinung, wenn er Sümpfe unterhält, sich wiederholt. Der Rest endlich gelangt in das Meer, wo es ohne Zweifel dazu beiträgt, lockeres Land zu verfestigen, wie man es in altem Erdreiche bemerken kann.

Die chemische Zusammensetzung des Sumpfniederschlags ist analog dem an den Quellen. Er enthält wie dieser Beimengungen von kieseligem Teste, Infusorien und Oscillarien-Ueberresten.

Ein wesentlicher Unterschied findet sich nur in dem Verhältnisse der Phosphorsäure. Diese Säure, welche sich in dem Ocherlager nur spurweise in dem jüngsten Niederschlage nachweisen lässt, kommt in beträchtlicher Menge oft zu 0,005 bis 0,01 und

darüber in dem Niederschlage vor, welcher sich in den Sümpfen abgeschieden hat. Es scheint demnach, dass die Phosphorsäure der organischen Wesen, welche in diesen Wassern leben und sterben, wegen ihrer bekannten Verwandtschaft zu dem Eisenoxyd sich unaufhörlich mit dieser Base zu verbinden strebt. Diese Beobachtung stimmt mit einer Thatsache, welche schon lange in dem Gouvernement Olonetz erkannt worden ist, genau überein, dass nämlich das Erz, welches sich in den Seen absetzt, immer weniger phosphorhaltig ist als das der Sümpfe *).

Wenn man den Niederschlag der Quellen oder Sümpfe unter dem Wasser sich selbst überlässt, so erfolgt eine Gährung, in Folge deren eine geringe Menge Eisenoxyd sich von Neuem auflöst. Ein Theil des Eisenoxyds der Flüssigkeit ist in dem Zustande eines organischen Salzes, der andere als kohlensaures vorhanden. Diese Reaction bestätigt die oben ausgesprochene Ansicht über die Bildung der eisenhaltigen Quellen.

Alle Hauptumstände der gewöhnlichen Ablagerung des Sumpf- und Seeerzes scheinen mit der aus den im Elsass und Lothringen gemachten Beobachtungen gezogenen Theorie übereinzustimmen. Es ist daher begreiflich, warum das Erz der ersteren Art sich immer in der nächsten Nähe der Wasserläufe in den wenig geneigten Ebenen bildet, welche den Bächen entlang oder an ihrem Ausflusse liegen. Es erklärt sich hieraus auch, warum diese Lager in allen Gegenden des nördlichen Europa's, in Deutschland, Holland, Schweden, Norwegen und Finnland so gewöhnlich an Torf gebunden sind. Ein seichtes Wasser, welches sich ohne Unterlass, aber sehr langsam erneuert, scheint auch die für die Torfbildung wesentlichste Bedingung zu sein.

Die Sümpfe, in denen sich das Eisenerz findet, sind zuweilen in der Nähe von eisenhaltigem Erdreiche, woher es stammt, wie längs der Lauter und ihren benachbarten Bächen. Die Verbindung derselben ist dann leicht zu begreifen. Es verhält sich aber nicht immer so. Denn nach der obigen Auseinandersetzung kann die eisenhaltige Verbindung bis auf 80, 200, 400 Kilometer weit von ihrem Ausgangspuncte weggeführt werden. Fasst man diesen

*) *Annuaire des mines de Russie*, 1835. p. 240.

letzten Punct allein in's Auge, so ist der Ursprung schwieriger zu erklären. Ueberdiess geht die Erscheinung, wie viele andere chemische Vorgänge, welche auf der Erdoberfläche gegenwärtig statthaben, äusserst langsam vor sich.

Es scheint, als ob die eben auseinandergesetzte Art des Eisenoxydniederschlags nicht ausschliesslich auf die jetzige Periode beschränkt sei. Vielmehr ist der Diluvial-Sand und Kies häufig von eisenhaltigen Adern und Nieren durchwachsen, deren Absonderung heutzutage ganz stille steht und welche dem Sumpferze analog sind. Von der Art sind auch vielleicht verschiedene dem tertiären Sande untergeschobene Lager, wie die von Courtavon (Ober-Rhein).

Schliesslich ist es klar, dass gegenwärtig sogar die Natur sich zur Bildung der eisenhaltigen Lager noch anderer als der hier angegebenen Vorgänge bedient. So führen nach Hrn. Bischoff in der vulcanischen Gegend der Eifel die gashaltigen Quellen des Brohl-Thales das Eisen in dem Zustande von doppelt-kohlensaurem Salze und setzen es auf der Oberfläche des Bodens unter der Form von Oxyd, mit kohlensaurem Salze gemischt, ab. Andere Lager entstehen durch die Zersetzung des Schwefelkieses bei Gegenwart von Luft und Wasser. Solche scheinen nach dem Ingenieur der französischen Bergwerke die ocherhaltigen Anhäufungen an den Pyrenäen zu sein, welche ausserdem Gold führen.

Unter den derzeitigen Eisenerz-Lagern sind aber die, welche durch den Einfluss der pflanzlichen Fäulniss gebildet werden, in Europa wegen ihrer grossen Ausdehnung bei weitem die vorherrschenden. Sie können als eins von den veränderten Gliedern angeführt werden, welche mittelbar an die organischen Wesen die Bildung der grossen Mineralmassen knüpfen.

XLIX.

Ueber die Asche der Hefe.

Von

Mittscherlich.

(A. d. Ber. der Berl. Academie.)

Die Bestimmung des Rückstandes, welchen die Hefe nach der Verbrennung zurücklässt, ist, weil er aus leicht schmelzbaren phosphorsauren Salzen besteht, schwieriger wie bei andern Aschen, und schon die Zerkleinerung der Hefe, die man für diese Bestimmungen so wie für die Analyse derselben vornehmen muss, bietet besondere Schwierigkeiten dar. Der Verfasser wendet dazu einen Apparat an, bei welchem dasselbe Princip, welches bei den gewöhnlichen Caffeemühlen angewandt wird, auf eine für wissenschaftliche Untersuchungen nothwendige Weise ausgeführt ist, und womit man, ohne Verlust der Substanz, zuerst grobes und zuletzt Pulver von der grössten Feinheit erhalten kann, indem die einander gegenüberstehenden, conisch nach unten gehenden Schneiden mit einer Schraube gestellt werden können. Mit diesem Apparat kann man insbesondere Pflanzensamen, scharf getrocknet oder geröstet, wie man sie so häufig zu Untersuchungen anzuwenden hat, am zweckmässigsten zerkleinern. Bei genauen Bestimmungen darf man, wenn die Aschen zusammenschmelzen und zusammensintern, weder hessische Tiegel, Porcellangefässe, noch Platingefässe anwenden. In hessische Tiegel ziehen sich die schmelzenden Massen hinein, Porcellan wird durch sie zersetzt. Saure phosphorsaure Salze, Kohle und Platin mit einander erhitzt, geben Phosphorplatin, und wenn die Asche Kali, Kalkerde und Kieselerde enthält, so haftet das Glas, welches sich bildet, fest am Platin, und es bildet sich leicht Kieselplatin. Ausserdem findet die Verbrennung der Kohle in diesen Gefässen nur höchst schwierig statt. Bei der hohen Temperatur, die man anwenden muss, müssen bei dieser Verbrennungsweise die phosphorsauren Salze unter Abscheidung von Phosphor, der sogleich verbrennt, sich zerlegen, wie Erdmann diess auch nach einer mündlichen Mittheilung durch directe Versuche gefunden hat. Ist hinreichend Kieselsäure gegenwärtig, so kann sogar alle Phosphorsäure ausgeschieden und zerlegt werden. Diese Uebelstände vermeidet man, wenn man die Verbrennung in einem Glasrohr auf Silberblech

in einem Sauerstoffstrom vornimmt. Da aber da, wo Silber und Glas mit einander in Berührung kommen, Silber sich oxydirt, so muss man das Silberblech mit einem Platinblech umgeben. Das Silberblech legt man zuerst so zusammen, dass es die Form eines Nachens hat, und um dasselbe das Platinblech so, dass das Silber das Glas nirgends berühren kann; beide wägt man, schüttet dann die zu verbrennende Substanz hinein, wägt wieder und schiebt den Nachen in ein Glasrohr, dessen Durchmesser ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll ist und wovon man das eine Ende mit einem Apparat, aus welchem sich Kohlensäure entbindet, und das andere Ende mit einer Vorlage verbindet. Das Glasrohr wird vermittelst einer Hess'schen Lampe sehr allmählig erhitzt, und zuletzt wird die Temperatur bis zum sehr schwachen Rothglühen unter fortdauerndem Darüberströmen der Kohlensäure gesteigert, bis keine Destillationsproducte mehr erhalten werden. Das Rohr ist nach der Vorlage hin etwas geneigt, damit in dieselbe die Destillationsproducte abfliessen können; zwischen dem Entbindungsrohr und der Substanz verdichtet sich wegen der herüberströmenden Kohlensäure keine Spur derselben. Nach vollendeter Destillation verbindet man das Rohr sogleich mit einem Gasbehälter, in welchem Sauerstoff enthalten ist, und lässt dieses darüber strömen. Der vorderste Theil der Substanz entzündet sich, sowie Sauerstoff hinzukommt, ohne die mindeste Detonation oder Störung, welche kaum zu vermeiden ist, wenn man nicht vorher Kohlensäure darüber geleitet hat. Beim Zuleiten des Sauerstoffes richtet man sich nach dem Verbrennungsprocess, der so langsam als möglich von Statten gehen muss. Zwölf Grammen Hefe und eben so viel Getreidekörner kann man auf diese Weise innerhalb einer Stunde vollständig verbrennen. Nach Beendigung des Verbrennungsprocesses wägt man das Silber- und Platinblech mit dem Rückstand wieder und bestimmt so das Gewicht desselben. Das Silberblech mit dem Rückstand bringt man alsdann in einen Kolben und löst es in verdünnter Salpetersäure auf. Ist die kohlehaltige Substanz schmelzbar, wie die Hefe, so kann sich etwas Kohlensilber bilden, welches an dem Platin anhaftet, sich davon aber leicht durch Auflösen in Salpetersäure trennen lässt. Sollte sich in Salpetersäure etwas nicht auflösen, so trennt man diess durch Filtration und digerirt das Ungelöste längere Zeit mit sehr concentrirter Salzsäure, wodurch saures phosphorsaures Kali, wenn es durch Schmelzen unlöslich gewor-

len ist, aufgelöst wird. Die salpetersaure Auflösung fällt man dann mit dieser Lösung oder mit Salzsäure, filtrirt sie und die filtrirte Flüssigkeit dampft man im Wasserbade zur Trockne ab und löst den Rückstand, wozu man so wenig Säure als möglich hinzusetzt, wieder in Wasser auf. Sollte dabei ein in Säuren unlöslicher Rückstand bleiben, so ist dieser, wie das, was beim Auflösen in Salpetersäure und Salzsäure zurückblieb, Kieselsäure oder fremde Beimengungen, z. B. Sand; die Kieselsäure trennt man von dieser durch Kochen mit einer Kalilösung. Die Hefe enthält keine Kieselsäure. Die Lösung versetzt man mit Ammoniak; phosphorsaure Kalkerde, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde werden gefällt, welchen Niederschlag man alsdann in Essigsäure auflösen kann, welche die phosphorsaure Thonerde und das phosphorsaure Eisenoxyd *) ungelöst zurücklässt, die beiden andern Verbindungen aber auflöst, aus welcher Auflösung man den Kalk durch Oxalsäure und die Magnesia als phosphorsaures Doppelsalz mit Ammoniak wieder fällen kann. Durch Ammoniak wird die phosphorsaure Kalkerde, so wie die phosphorsaure Baryterde, selbst wenn ein Ueberschuss von Säure so viel als möglich vermieden wird, nicht vollständig gefällt, welches noch neulich von Rammelsberg wieder bemerkt worden ist; Oxalsäure gab dem Verfasser in einer solchen ausgefällten Flüssigkeit stets einen Niederschlag, ja bei einem geringen Gehalt an phosphorsaurer Kalkerde und einem grossen von Ammoniaksalzen kann alle Kalkerde in der Flüssigkeit bleiben, man muss daher stets die etwa aufgelöste Kalkerde noch mit Oxalsäure fällen und bestimmen. Ferner löst die Essigsäure zuweilen die phosphorsaure Kalkerde vollständig, zuweilen unvollständig. Dieses beruht auf der Bildung einer krystallisirten phosphorsauren Kalkerde, die in Essigsäure un-

*) Das phosphorsaure Eisenoxyd ist zwar in Essigsäure unlöslich, aber löslich in einer Flüssigkeit, die essigsaures Eisenoxyd aufgelöst enthält, und zwar mit intensiv rother Farbe. Aus dieser Auflösung kann man es durch Phosphorsäure oder eine andere Säure fällen, indem man die essigsaure Verbindung zerlegt. Diese Trennung des phosphorsauren Eisenoxyds, so wie auch die der phosphorsauren Thonerde, verdankt der Verfasser einer Mittheilung des Herrn Professor F. Schulze, welche er schon vor längerer Zeit mündlich von ihm erhalten hatte und die er später bekannt gemacht hat (in dies. Journ. Bd. XXI. S. 387); die Unlöslichkeit des phosphorsauren Bleioxyds in Essigsäure hat er selbst schon früher zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt.

löslich ist. Diese Verbindung erhält man sehr leicht, wenn man phosphorsaure Kalkerde in Salzsäure löst, sie mit Ammoniak fällt und die Fällung durch concentrirte Essigsäure wieder auflöst; sollte die Fällung nicht vollständig aufgelöst werden, so filtrirt man rasch. Lässt man die klare Auflösung eine Zeit lang stehen, so sondert sich langsam, erwärmt man sie, rasch, phosphorsaure Kalkerde in Krystallen aus, welche in Essigsäure unlöslich sind. Dass ein krystallisirter Körper in einer Flüssigkeit unlöslich ist, worin er, gelöst, selbst leicht löslich ist, ist eine häufig vorkommende Erscheinung. Versetzt man eine Nickel- oder Kobaltlösung, von einer gewissen Concentration, mit Oxalsäure, so bleibt das oxalsaure Nickel- oder Kobaltoxyd eine Zeit lang gelöst, sondert sich dann als krystallinisches Pulver aus, und wenn man hierauf auch das Hundertfache von der Lösung an Wasser hinzufügt, so löst sich der krystallinische Niederschlag nicht wieder auf. Ein nicht krystallinischer Körper löst sich häufig nach und nach in der geringen Menge eines Lösungsmittels auf, indem das Aufgelöste fortwährend herauskrystallisirt, und so ändert sich ein solcher Niederschlag in Krystalle um. Auch die geglühte phosphorsaure Kalkerde, z. B. die der Knochen, ist nicht in Essigsäure löslich.

Noch eine Schwierigkeit verursacht die Löslichkeit des phosphorsauren Magnesia-Ammoniaks in Wasser, wenn darin keine phosphorsauren Salze enthalten sind; hat man jedoch nur eine geringe Menge derselben auszuwaschen und nimmt ein sehr kleines Filter, so ist die Magnesia, die sich löst und die man mit den Alkalien erhält, kaum zu bestimmen.

Die mit Ammoniak gefällte Auflösung wird wieder mit Salzsäure ein wenig übersättigt und dann mit einer Auflösung von Eisenchlorid versetzt, von welcher man ermittelt hat, wie viel Eisenoxyd sie giebt, wenn sie mit Ammoniak gefällt wird, indem man also die von Berthier für die Bestimmung der Phosphorsäure im Allgemeinen gegebenen Vorschriften auf diesen besondern Fall anwendet. Der Verfasser hat zu diesem Zweck genau bestimmt, wie viel eine gewogene Menge eines Drahts an Eisenoxyd giebt, und wendet Stücke von demselben Draht an und zwar eben so viel an Eisen, als der Rückstand an phosphorsauren Salzen beträgt, und löst es in Salzsäure und Salpetersäure auf. Die *Flüssigkeit* wird dann mit Ammoniak versetzt, wodurch basisch-

phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat gefällt werden. Diese trennt man durch Filtration und glüht sie; was sie mehr wiegen als das reine Eisenoxyd, welches man erhalten sollte, ist Phosphorsäure. Die Flüssigkeit selbst wird in einer Porcellanschale abgedampft und zur Verjagung des Salmiaks und salpetersauren Ammoniaks stark erhitzt; darauf wird nach der von Berzelius angegebenen Methode durch Quecksilberoxyd das Chlormagnesium, wenn nämlich beim Auswaschen phosphorsaure Magnesia sich gelöst haben sollte, in Magnesia umgeändert und diese durch Filtriren, Glühen und Wägen bestimmt. Die Auflösung der Chlormetalle wird abgedampft, geschmolzen und gewogen, dann in sehr wenig Wasser gelöst, mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, die vom Kalium-Platinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand mit Alkohol übergossen, welcher die Natriumverbindung löst; diese Lösung wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand wird zu wiederholten Malen mit Alkohol übergossen, den man im Wasserbade wieder verdampft, wobei der grösste Theil des Platins sich metallisch abscheidet; zuletzt erhitzt man den Rückstand bis zur vollständigen Zerstörung des Platinchlorids, zieht ihn mit Wasser aus und dampft die filtrirte Lösung ein, glüht und wägt den Rückstand. Man darf ihn nur dann als Chlornatrium ansehen, wenn er sich in einer Platinchloridlösung, die man mit Alkohol versetzt, auflöst und, mit Schwefelsäure stark geglüht, ein in Wasser leicht lösliches Salz giebt, welches beim Verdampfen an der Luft Krystalle giebt, welche an der Luft vollständig verwittern und zerfallen. In sehr vielen Analysen glaubt man, weil man diese Vorsichtsmaassregeln versäumt hat, einen Natrongehalt erhalten zu haben, während keine Spur davon in der untersuchten Substanz vorhanden war.

Obgleich bei dieser Art der Verbrennung die sauren phosphorsauren Salze nicht durch Kohle reducirt werden, indem nämlich die zur Verbrennung nöthige hohe Temperatur durch die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgas selbst erzeugt wird, also unter Umständen, wobei keine Reduction der Phosphorsäure stattfinden kann, so ist die Untersuchung der Destillationsproducte auf Phosphorsäure nicht zu versäumen; sehr wichtig ist es aber, sie auf Salzsäure, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zu prüfen; denn wenn Chlormetalle in der zu verbrennenden Sub-

stanz enthalten waren, so würden diese bei Gegenwart von sauren phosphorsauren Salzen und bei der fortdauernden Bildung von Wasser beim Verbrennungsprocess in Salzsäure zerlegt.

Bei Verbrennung von Samen kann man eine grössere, gewogene Menge erst schwach verkohlen, dann eine Portion nach der andern auf die angegebene Methode verbrennen, um grössere Quantitäten Asche zu erhalten. Sollte ein Theil Kohle, ohne eine sehr hohe Temperatur anzuwenden, nicht verbrannt werden können, so zieht der Verfasser es vor, den Rückstand in Säuren zu lösen und die durch Filtration getrennte Kohle für sich zu verbrennen und die Menge des Rückstandes aus der Summe der Bestandtheile zu bestimmen.

Die Hefe, welche der Verfasser nach dieser Methode untersucht hat, war im Chlorzinkbade bei etwas über 120° getrocknet. Bei dieser Temperatur verliert sie das Wasser, welches sie, ohne sich zu zersetzen, abgeben kann. Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure oder schweflige Säure fanden sich nicht unter den Destillationsproducten; Schwefelsäure hatte der Verfasser früher einmal bei der Oxydation der Hefe durch Salpetersäure gefunden, später bei mehreren Versuchen weder unter den Destillationsproducten, noch unter den Oxydationsproducten durch Salpetersäure wiederfinden können, so dass sie unstreitig von einer fremden Beimengung herrührte, und der Hefe selbst als wesentlicher Bestandtheil weder Schwefelsäure, noch schwefelsaure Salze zugehören. In der Asche der Hefe waren an Säuren nur Phosphorsäure, und an Basen nur Kalkerde, Magnesia und Kali enthalten, kein Eisenoxyd und keine Thonerde. Frische Oberhefe von der Presshefebereitung hinterliess beim Verbrennen 7,65 Proc. Rückstand; in 100 Theilen fand der Verfasser:

41,8 Phosphorsäure,
39,5 Kali,
16,8 phosphorsaure Magnesia, $\dot{M}g_2 \ddot{\overline{P}}$,
2,3 phosphorsaure Kalkerde, $\dot{C}a_2 \ddot{\overline{P}}$.

Er enthielt eine Spur Kieselsäure und durchaus kein Natron; ist die Phosphorsäure darin zu einem neutralen und einem sauren Salze verbunden, so enthält er 40,3 saures phosphorsaures Kali, $\dot{K} \ddot{\overline{P}}$, *und* 41,0 neutrales phosphorsaures Kali.

Frische Unterhefe hinterliess beim Verbrennen in einem Versuch 7,51, in einem andern 7,66 Proc. Rückstand; in 100 Theilen desselben fand der Verfasser:

39,5 Phosphorsäure,
28,3 Kali,
22,6 phosphorsaure Magnesia, $\dot{\text{M}}\text{g}_2\,\ddot{\text{P}}$,
9,7 phosphorsaure Kalkerde, $\dot{\text{C}}\text{a}_2\,\ddot{\text{P}}$.

Er enthält, wenn die Phosphorsäure mit dem Kali zu einem neutralen und sauren Salze verbunden ist, 60,0 saures phosphorsaures Kali, $\acute{\text{K}}\,\ddot{\text{P}}$, und 7,8 neutrales, $\acute{\text{K}}_2\,\ddot{\text{P}}$.

Durch Ausziehen mit Alkohol und Wasser erhielt der Verfasser zu wiederholten Malen saures phosphorsaures Kali in bestimmbaren Krystallen aus dieser Hefe, und die saure Reaction der Hefe und des Waschwassers derselben rührt, zum Theil wenigstens, wenn nicht ganz, von diesem Salze her.

Bier, wovon diese Hefe gewonnen war, gab, nachdem es abgedampft und der Rückstand verbrannt worden war, 0,307 Proc. Asche, welche bei einer hohen Temperatur zusammenschmolz; in 100 Theilen derselben waren enthalten:

20,0 Phosphorsäure,
40,8 Kali,
0,5 Natron,
20,0 phosphorsaure Magnesia, $\dot{\text{M}}\text{g}_2\,\ddot{\text{P}}$,
2,6 phosphorsaure Kalkerde, $\dot{\text{C}}\text{a}\,\ddot{\text{P}}$,
16,6 Kieselsäure.

Ein Theil des Kali's ist im Bier unstreitig mit einer Säure, welche beim Verbrennen zerstört wird, verbunden, so dass saures phosphorsaures Kali im Bier enthalten sein mag. Das Natron ist als Chlornatrium im Bier enthalten, da es als solches in den Samen in sehr geringer Menge vorkommt. Nicht ohne Interesse ist es, dass durch Wasser aus der Gerste Kieselsäure sich ausziehen lässt.

Die Zusammensetzung der Asche der Hefe ist für die Bestimmung der für die Entwickelung einer Pflanze wesentlichen unorganischen Bestandtheile von besonderer Wichtigkeit, weil die Hefe sich mitten in einer Flüssigkeit entwickelt, aus welcher sie nur diejenigen Substanzen aufnimmt, welche ihr nothwendig sind; von ihr fremden Substanzen, welche in der Flüssigkeit gelöst sind, kann sie nur so viel aufnehmen, als in dem Theil der Flüssigkeit,

womit sie getränkt ist, enthalten sind, welches in diesem Falle höchst unbedeutend ist. Die Hefe verhält sich also wie jene unter der Oberfläche des Wassers wachsenden Pflanzen, deren Asche Hr. Nordmann untersucht und wovon der Verfasser der Academie schon berichtet hat. (Bericht vom Januar 1843.) Die Asche von Pflanzen, welche in einem feuchten Boden oder im Wasser wachsen und aus demselben hervorragen, nehmen, indem sie grosse Massen von Wasser verdunsten, mit dem Wasser verschiedene Salze auf, die, wie aus Saussure's Versuchen folgt, von sehr verschiedener Natur sein können, für die Pflanze nicht wesentlich sind, und die nicht aus ihr wieder ausgeschieden werden, wie wir dieses auch aus Untersuchungen von Pflanzen wissen, die auf frischgedüngtem Boden und die auf einem Boden, der nach der Düngung schon mehrere Früchte getragen hat, wachsen. Pflanzen dieser Art, selbst wenn sie auf einem Boden wachsen, der seit langer Zeit nicht gedüngt ist, können nichts entscheiden, da das Wasser, welches ihre Wurzeln aufnehmen, dem Quell- und Brunnenwasser ähnlich zusammengesetzt ist, das auf nicht berechenbare Zeiten gewisse Salze in einem constanten Verhältniss gelöst enthält. So können Kochsalz und andere Natriumverbindungen besonders sich in Pflanzen vorfinden, die in den Gegenden von Mexico oder Ungarn wachsen, in welchen aus dem Boden Kochsalz oder Soda auswittert.

Eine andere wichtige Frage ist, in welchem Verhältniss die phosphorsauren Salze zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen derselben, welche zur Gruppe des Eiweisses gehören, stehen. Aus der Untersuchung der Asche vom Samen der Gerste und des Weizens scheint zu folgen, dass die stickstoffhaltigen Verbindungen derselben in die Hefe übergehen, und dass diese als wesentlichen Bestandtheil nicht Phosphor, wie diess für alle ähnlichen Verbindungen im hohen Grade unwahrscheinlich ist, sondern phosphorsaure Salze enthalten, also analog jenen Verbindungen des Eiweisses zusammengesetzt sind, welche vor längerer Zeit von des Verfassers Bruder untersucht worden sind, oder der Verbindung der leimgebenden Substanz mit phosphorsaurer Kalkerde, woraus wahrscheinlich die Knochen bestehen. Der Verfasser wird in seiner Abhandlung über die Hefe auf diesen Gegenstand zurückkommen.

L.

Ueber zwei neue Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Von

E. Mathieu Plessy.

(*Comptes rendus, Tom. XXI. p.* 473.)

Diese Arbeit hat zum Zweck, zwei neue Sauerstoffsäuren des chwefels bekannt zu machen, welche ich erhielt, als ich die Einirkung der schwefligen Säure auf die Chlorüre des Schwefels eim Vorhandensein von Wasser studirte.

Man weiss, dass das Wasser diese Chlorüre zerlegt. Das hlor bildet Chlorwasserstoffsäure, und eine gewisse Quantität chwefel, auf welche der Sauerstoff des Wassers nicht einwirken ann, setzt sich ab. Lässt man aber schweflige Säure bei ieser Reaction mitwirken, so setzt sich der Schwefel nicht mehr b, seine Affinität findet also in gleichem Grade Sättigung wie e des Chlors, er geht in die Auflösung über. Dasselbe gilt illig vom Schwefelchlorid. Das Chlorid verschwindet fast ötzlich und in seiner ganzen Menge in wässeriger schwefliger iure. Es veranlasst so die Bildung einer neuen Verbindung s Schwefels und Sauerstoffes, deren Darstellung ich zuerst miteilen will.

Man nimmt 1500 Grammen destillirtes Wasser und lässt hweflige Säure bis im Uebermaass einstreichen. In diese saure üssigkeit trägt man ungefähr 30 Grammen Schwefelchlorid, sst, wenn das Schwefelchlorid gelöst ist, von Neuem schwefge Säure hindurchgehen und trägt darauf von Neuem Schwelchlorid ein. Nachdem man diess Verfahren 3- bis 4mal wiederlt hat, hält man ein und dampft die Flüssigkeit auf freiem Feuer s zur Hälfte ab. Nach genügendem Erkalten sättigt man mit epulvertem und gesiebtem kohlensaurem Bleioxyd und filtrirt urch Leinwand; da der Niederschlag von Chlorblei eine grosse enge Flüssigkeit zurückhält, muss man stark auspressen. Die trirte Flüssigkeit enthält jetzt ein Bleisalz, welches man durch ne zur Fällung der Base genau hinreichende Menge verdünnter chwefelsäure zerlegt. Die klar abgegossene Säure wird mit eiiger Vorsicht auf freiem Feuer eingedampft, bis sie am Beauné'schen Aräometer 12 bis 15 Grad zeigt. Man erhält aus den ben angegebenen Mengen ungefähr 2 Decilitres. Man sättigt

nun nach genügendem Erkalten mit Barytcarbonat, filtrirt und fällt die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol und Aether.

Der erhaltene krystallinische Niederschlag wird, nachdem er zwischen Fliesspapier gepresst worden ist, in Wasser gelöst. Die Auflösung, durch absoluten Alkohol präcipitirt, giebt ein gut krystallisirtes Salz, welches beim Glühen 52,4 Proc. ungefähr hinterlässt. Wenn der Rückstand mehr betrüge, so hat man das Salz wieder aufzulösen und so lange umzukrystallisiren, bis es unveränderlich 52,3 Proc. schwefelsauren Baryt liefert, in welchem Falle man es als die neue Verbindung im reinen Zustande darstellend betrachten kann.

Das zuerst durch Alkohol und Aether niedergeschlagene Salz kann bis zu 60 Proc. Rückstand geben; aber diess Salz schliesst Chlorbaryum ein, welches durch Behandlung mit Wasser und nachher mit Alkohol weggenommen werden kann. Man kann die Gegenwart eines Chlorürs auch im Salze selbst durch Bleiacetat nachweisen, welches wenig lösliches Chlorblei bildet. Ein Silbersalz kann man in diesem Falle nicht anwenden, weil diess einen gelben Niederschlag bilden würde, in welchem Silberchlorür nicht zu erkennen wäre.

Ich kann jetzt sagen, dass das längere Sieden, welchem man die Säure unterwirft, den Zweck hat, die Säuren der Herren Langlois, Fordos und Gélis abzuscheiden, welche wenig beständig sind. Die Veränderung der Reaction, welche die Flüssigkeit vor dem Sieden zeigt, ist ein sicheres Zeichen ihrer Zersetzung. Vor dem Sieden fällt die Flüssigkeit das Quecksilberchlorid weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul gelbbraun; nach dem Sieden fällt sie das erstere der beiden Reagentien nicht mehr und bildet mit dem letzteren einen schön gelben Niederschlag von solcher Beständigkeit, dass ein Ueberschuss von Salpetersäure ihn nicht in Schwarz umwandelt.

Wir haben gesehen, dass Wasser dem Barytsalze, welches 52,3 Proc. Rückstand lässt, nichts mehr entzieht. Die Schärfe der Reactionen dieses Salzes, seine Krystallisation, Alles lässt uns dasselbe als rein betrachten.

Um die Zusammensetzung zu bestimmen, zersetzt man dasselbe durch Chlor, welches den Schwefel in Schwefelsäure umwandelt. Das Chlor, welches zu dieser Umwandlung nöthig war, entwickelt den Sauerstoff aus dem Salze.

Ein Gramm des reinen mit Chlor behandelten Salzes giebt 613 Barytsulphat, ein fünfmal grösseres Gewicht als das durch ühen erhaltene. Diess beweist, dass das Salz für ein Aequiva-nt der Base, welche bei der Calcination zurückbleibt, 5 Aequi-lente Schwefel einschliesst. Auch wurden für ein Gramm des lzes 5,802 Chlorsilber erhalten, was 9 Aequivalenten Sauerstoff f 5 Aequivalente Schwefel, welche durch den Versuch gefun-n wurden, entspricht. Das analysirte Salz enthält folglich 6 quivalente. Diese Zahlen geben die Zusammensetzung des nen Salzes in 100 Theilen:

Schwefel	37,87
Base	34,12
Wasser und Sauerstoff	30,01
	100,00.

Diese Zahlen passen sich folgender Formel an:

$$S_5\ O_6\ Ba\ O,\ 2\ HO.$$

Die neue Säure, welche bei der Zersetzung des Schwefelchlo-ls entsteht, wird daher durch folgende Formel ausgedrückt n:

$$S_5\ O_6 + Aq.$$

Die von dem Barytsalze durch Schwefelsäure geschiedene ure kann man sieden, wobei sie jedoch eine leichte Zersetzung eidet. Sie scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu setzen und wird in der Kälte von concentrirter Schwefelsäure ht verändert. Salpetersäure aber scheidet Schwefel daraus Sie fällt die Lösungen des Zinks, Kupfers und Eisens nicht. bildet mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schön gel-n beständigen Niederschlag; von Quecksilberchlorid wird sie ht gefällt, einige Zeit darauf setzt sich jedoch nach und nach hwefel ab. Mit Silbernitrat erhält man eine schön gelbe Fäl-ng, welche sehr schnell in Chocoladenbraun übergeht. Diese actionen erlauben nicht, die Säure mit irgend einer Sauerstoff-rbindung des Schwefels, welche bis jetzt bekannt ist, zu ver-chseln. Wir haben gesehen, dass dieselben bedeutend verän-rt werden durch Zusatz eines einfach geschwefelten unter-hwefelsauren oder zweifach geschwefelten unterschwefelsauren lzes. Das Salz des Hrn. Langlois ändert den mit salpetersau-m Quecksilberoxydul entstehenden Niederschlag, selbst in sehr

kleiner Menge, in Schwarz um, und das Salz der Herren For
und Gélis reagirt nur auf Quecksilberchlorid, mit welchem es d
weissen Niederschlag hervorbringt. Das salpetersaure Qu
silberoxydul ist ein empfindliches Reagens auf Langlois's S
und war uns bei dieser Arbeit sehr werthvoll, denn diese Säure
sich oft der neuen Verbindung beigemengt, weil sie bei einer ge
sen Art ihrer Zersetzung entsteht, wie diess später klar werden

Eben um diese Säure Langlois's zu zerstören, unter
man, wie schon früher gesagt wurde, die mässig saure Fl
keit, welche man durch Zersetzung des Schwefelchlorids
schwefliger Säure erhält, dem Sieden, denn unter diesen
hältnissen ist sie in der That sehr wenig beständig, währe
unter andern Umständen sich im Gegentheil zu bilden strebt
sonders bei Gegenwart einer Base.

Wir werden jetzt die Producte der Zersetzung der Säu
O_6 bei Gegenwart einer Base kennen zu lernen haben. I
diesen Producten aber zeigt sich die Sauerstoffverbindung a
scheinlich, welche wir durch Schwefel*chlorür*, Wasser und sc
lige Säure erhalten haben. Indem wir nun diese Verbi
studiren, werden wir die bis jetzt unvollständige Geschicht
Säure S_5 O_6 vervollständigen.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das Sch chlorür in Berührung mit Wasser.

In 1500 Grammen Wasser leitet man im Ueberschuss sc
lige Säure, und da sich das Schwefelchlorür nur la
löst, setzt man auf einmal die Menge von ungefähr 150
men zu und fährt fort, einen Strom schwefliger Säure ein
ten, dass die Mengung der beiden Flüssigkeiten dadurch for
rend bewirkt wird. Wenn das Schwefelchlorür seine Flüss
verloren hat und teigig geworden ist, hält man mit den
leiten der schwefligen Säure inne und sieht die Reaction a
endet an. Die flüssige, vom Schwefelchlorür durch Decan
getrennte Säure lässt man einige Minuten hindurch sieden un
tigt darauf mit kohlensaurem Blei u. s. w., wie das erste Mal.
Barytsalz, welches absoluter Alkohol und Aether niederschl
lässt 61 Proc. Rückstand. Wir bemerken hier, dass das
denselben Umständen, aber mit Schwefelchlorid erhaltene
durch Glühen dieselbe Menge Barytsalz giebt; und da beide

sich gegen die Reagentien gleich verhalten, so scheint es auf den ersten Blick, dass das mit dem Chlorür erhaltene Salz identisch sei mit demjenigen, welches durch Zersetzung des Chlorids erhalten wurde. Aber wenn man das mit Schwefelchlorür bereitete Barytsalz in Wasser löst und es aus seiner Lösung durch Alkohol fällt, wenn man es endlich derselben Behandlung unterwirft, wodurch wir das Salz der Säure $S_5 O_6$ rein gewinnen konnten, so bewahrt es stets dieselbe Zusammensetzung, es lässt stets 61 Proc. Rückstand und ändert seine Natur nicht.

Man kann bemerken, dass das Barytsalz, welches aus Schwefelchlorür dargestellt und durch Aether gefällt wurde, kein Chlorbaryum enthält, während das correspondirende, durch Schwefelchlorid erzeugte und in gleicher Art gefällte Salz diess enthält. Diese Verschiedenheit kann vielleicht von der Menge des Chlorbleies abhängig sein, welches sich lösen konnte. Wenn man mit Schwefelchlorid operirt, so erzeugt sich verhältnissmässig viel mehr Chlorwasserstoffsäure und dem zufolge mehr Chlorblei; eben so muss man viel mehr Wasser zusetzen, um die Sättigung mit Bleicarbonat zu bewirken und nicht eine zu grosse Menge des neuen Productes zu verlieren. Wenn die Menge des gelösten Chlorbleies grösser ist, so wird später, nach der Concentration und der Sättigung mit kohlensaurem Baryt, die Menge des Chlorbaryums vermehrt sein, und diess Salz wird durch Aether und absoluten Alkohol mit gefällt werden.

Wir bestimmen durch Chlor die Zusammensetzung des Barytsalzes, welches 61,4 Proc. Rückstand lässt, und erhalten als Mittelzahl mehrerer Analysen für 1 Grm. Salz:

Schwefel	33,84
Base	41,29
Wasser und Sauerstoff	24,87
	100,00.

Diese Resultate führen uns zu folgender Formel des Salzes:

$$S_4 O_5, BaO, HO.$$

Diess ist die Zusammensetzung des zweifach geschwefelten unterschwefelsauren Baryts, weniger ein Aequivalent Wasser. Gleichwohl zeigt die mit dem Schwefelchlorür erhaltene Säure eine zu grosse Analogie mit der aus Schwefelchlorid erhaltenen, als dass man sie mit der Säure der Herren Fordos und Gélis ver-

wechseln, oder sie als isomerisch mit derselben betrachten könnte.

Gewiss aber muss man die Formel verdoppeln. Soll man aber dann als eine zweibasische Säure betrachten, welche Formel hätte:

$$S_8 O_{10} + 2HO ?$$

und wäre es nicht vorzuziehen, sie als ein Erzeugniss der Säure $S_5 O_6$ in folgender Art zu betrachten:

1 Aequivalent dieser Säure, 1 Aequivalent unterschwefliger Säure abgebend, würde eine hypothetische Säure $S_3 O_4$ bilden, welche, sich mit einem Aequivalent der Säure $S_5 O_6$ vereinigend, die Säure $S_8 O_{10}$ darstellte.

Folgende Gleichung giebt die Rechnung für diese Umbildung:

$$2 (S_5 O_6) - S_2 O_2 = S_8 O_{10} = \left.\begin{matrix} S_3 O_4 ? \\ S_5 O_6 \end{matrix}\right\} = S_8 O_{10} = 2 (S_4 O_5)$$

Bis jetzt habe ich die Salze der Säure $S_3 O_4$ vergeblich gesucht. Welchen Werth die aufgestellten Hypothesen auch haben mögen, so ist doch so viel gewiss, dass die Säure, worauf sie sich beziehen, von der verschieden ist, mit welcher sie in Bezug ihrer procentischen Zusammensetzung verwechselt werden kann. Diese Gewissheit geht aus den oben schon angeführten, von denen der Fordos- und Gélis'schen Säure so verschiedenen Reactionen mit Quecksilberoxydulnitrat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid hervor. Auch weicht unter andern das Barytsalz der neuen Säure durch ein Aequivalent Wasser von dem zweifach geschwefelten unterschwefelsauren Baryt ab.

Endlich unterscheidet sich die Säure $S_8 O_{10}$ völlig von der Fordos- und Gélis'schen Säure durch die merkwürdige Zersetzung, welche ihre Salze in concentrirter Auflösung unter dem Einflusse der Wärme erleiden.

Wenn man die Salzlösung der neuen Säure in einer Temperatur von 40 bis 50° erhält, so entlässt sie Schwefel ohne bemerkbares Ausscheiden von schwefliger Säure. Nach Verlauf einiger Zeit zeigen die Reagentien darin die Gegenwart der Säuren von 5 Aequivalenten Sauerstoff auf 3 oder 4 Aequivalente Schwefel an, deren Entdeckung man den Herren Langlois, Fordos und Gélis verdankt. So ist, unter diesen Verhältnissen, in gewisser Weise das Gegentheil von dem geschehen, was bei der Wirkung der Wärme auf die freie Säure geschieht.

Behandelte man die Verbindung der Säure $S_8\,O_{10}$ mit Kali, so erhielt man das Salz von Langlois in schönen Krystallen durch Zusatz einer geringen Quantität Alkohol in der Wärme und Erkaltenlassen. Durch Zersetzung eines Salzes der Säure $S_8\,O_{10}$ bildet sich auch ein zweifach geschwefeltes unterschwefelsaures Salz. Man kann dasselbe von dem Salze Langlois's vermittelst Quecksilberchlorid unterscheiden. In einer verdünnten Auflösung wirkt das Reagens zuerst auf die zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure, welche es weiss niederschlägt, darauf wirkt es auf Langlois's Säure und zersetzt dieselbe unter Ausscheidung von Schwefel.

Man sieht ein, dass wir in dieser Verschiedenheit der Reaction mehr als in der Analyse ein sicheres Kennzeichen der Anwesenheit des Salzes der HHrn. F. und G. in der Säure $S_8\,O_{10}$ finden konnten.

Nach dem, was über die Decomposition des Salzes der mit Schwefelchlorür erhaltenen Säure gesagt worden ist, kann diese Zerlegung durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$S_8\,O_{10} = \begin{matrix} S_5\,O_6 \\ S_3\,O_4\,? \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 2\,BaO \\ 2\,HO \end{matrix} \right. = S_3\,O_5\,BaO, Aq + S_4\,O_4\,BaO, Aq + S.$$

Diese Umwandlung findet in der Kälte und bei der Abwesenheit des Wassers auf das vollständigste, wiewohl etwas langsam statt. Wenn dieselbe beim Siedepuncte vor sich geht, erzeugt sich schwefelsaures Salz und schweflige Säure.

Fasst man die hauptsächlichsten der in dieser Denkschrift berichteten Thatsachen zusammen, so gelangt man zu folgenden Schlüssen: Das Schwefelchlorür und Schwefelchlorid giebt unter dem doppelten Einflusse der schwefligen Säure und des Wassers zur Entstehung zweier neuen Verbindungen des Sauerstoffes mit Schwefel Veranlassung.

Diese Verbindungen schliessen das Oxygen nach einer Aequivalentenzahl in sich ein. Sie können deshalb nicht in die Reihe eintreten, in welcher die Säure Gay-Lussac's und Welter's den Ausgangspunct macht. Sie sind ferner im Stande, sich in Säuren umzuwandeln, welche dieser Reihe angehören, wenn sie dem Einflusse der Wärme und einer Base unterworfen sind.

Zum Schlusse benutze ich die Gelegenheit, Hrn. Pelouze, meinem Lehrer, meinen Dank abzustatten für die Unterstützung und den Rath, die er mir bei dieser Untersuchung gewährt hat.

LI.

Ueber das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft.

Von

C. F. Schönbein.

Um Andern die Mühe der Wiederholung von Versuchen zu ersparen, welche über das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft bereits ausgeführt worden sind, will ich die Ergebnisse zusammenstellen, die ich in Betreff des fraglichen Phänomens aus meinen letztjährigen Untersuchungen erhalten habe. Ich unterziehe mich aber dieser Arbeit auch deshalb, weil die von mir gesammelten und in meinem Werkchen: „Ueber die chemische Erzeugung des Ozons" mitgetheilten Erfahrungen noch nicht allgemein bekannt zu sein scheinen.

1) Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei gewöhnlicher Temperatur der Phosphor weder in trocknem noch feuchtem Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit leuchtet, und ich und Marignac haben gezeigt, dass unter diesen Umständen auch der Körper nicht entsteht, welchen ich Ozon genannt.
2) In Gemengen von Sauerstoff und Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure, welche so trocken als nur möglich sind, findet das Phänomen des Leuchtens des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nur in einem äusserst schwachen Grade statt und es kommt auch unter diesen Umständen kein Ozon zum Vorschein.
3) In den erwähnten Gasgemengen tritt bei gewöhnlicher Temperatur merkliche Lichtentwicklung ein, sobald denselben etwas Wasser beigefügt wird, und meine und Marignac's Erfahrungen haben gezeigt, dass unter diesen Umständen Ozon entsteht.
4) Bei Temperaturgraden, die dem Eispunct nahe liegen, ist das Leuchten des Phosphors in den besagten feuchten Gasgemengen äusserst schwach und es tritt unter diesen Umständen auch keine merkliche Menge von Ozon auf.
5) Phosphor, in atmosphärische Luft gebracht, die stark mit *Ozon* beladen, aber so arm an Sauerstoff ist, dass ein in sie

gehaltener Span bald erlischt, leuchtet nichtsdestoweniger stärker, als er diess in gewöhnlicher Luft unter sonst gleichen Umständen thut.

6) Schwefelwasserstoff-, Selenwasserstoff-, ölbildendes Gas, die Dämpfe des Aethers, des Weingeistes, der schwefligen und der untersalpetrigen Säure zerstören entweder das Ozon, oder vereinigen sich mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur.

7) Die eben genannten Materien, auch nur in geringen Quantitäten feuchter atmosphärischer Luft beigemengt, verhindern in derselben vollständig das Leuchten des Phosphors.

8) Leuchtet der Phosphor auch noch so lebhaft in ozonisirter atmosphärischer Luft und lässt man in dieselbe nur kleine Mengen der unter No. 6 genannten Substanzen treten, so erlischt der Phosphor augenblicklich.

9) Alle dampf- oder gasförmigen Körper überhaupt, welche das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur entweder zerstören, oder mit demselben eine chemische Verbindung eingehen, verhindern es auch, wenn man dieselben mit atmosphärischer Luft mengt, dass der Phosphor in letzterer leuchtet.

10) Das Ozon ist ein so kräftiges Oxydationsmittel, dass in demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur eine grosse Anzahl von Körpern sich oxydiren, z. B. Jod in Jodsäure, Silber in Silberhyperoxyd verwandelt werden können.

Aus voranstehenden Thatsachen erhellt, dass das Leuchten oder Dunkelbleiben des Phosphors in atmosphärischer Luft auf eine sehr innige Weise mit der An- oder Abwesenheit des Ozons zusammenhängt. In allen Fällen, wo dieser riechende Körper auftritt, findet das Leuchten statt, und letzteres fällt immer um so lebhafter aus, je reichlicher die Luft, in welcher sich der Phosphor befindet, mit Ozon beladen ist. Umgekehrt findet da kein oder nur ein äusserst schwaches Leuchten statt, wo kein Ozon zum Vorschein kommt, wie auch die Lichtentwicklung des Phosphors plötzlich aufhört, wenn durch eine geeignete Substanz das vorhandene Ozon entfernt, d. h. gebunden oder zerstört wird. Feuchter Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur kein Ozon und es findet, wie so wohl bekannt, unter diesen Umständen auch kein Leuchten und keine

merkliche Oxydation des Phosphors statt. In den möglichst wasserfreien Gemengen von Sauerstoff- und Stickgas u. s. w. giebt der Phosphor im Dunkeln nur einen äusserst schwachen Schein von sich und entsteht kein Ozon. Sobald aber die Bedingungen erfüllt sind, unter welchen letzteres sich bildet, so tritt auch sofort das Leuchten des Phosphors ein, und dasselbe wird um so lebhafter, je günstiger die Umstände für die Ozonbildung sind.

Ist in einem Gefässe Ozon vorhanden und leuchtet in einer solchen Atmosphäre der Phosphor auch noch so lebhaft, so erlischt dieser plötzlich, wenn jener solche Körper zugefügt werden, welche sich rasch mit Ozon verbinden, wie z. B. die Untersalpetersäure, schweflige Säure, ölbildendes Gas.

Diese Umstände zusammen genommen machen es mehr als nur wahrscheinlich, dass das Leuchten des Phosphors, welches derselbe bei gewöhnlicher Temperatur in atmosphärischer Luft zeigt, hauptsächlich durch das in derselben befindliche Ozon bedingt ist.

Der Phosphor, auf eine von uns freilich noch unbegriffene Weise, bestimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, sich mit Wasser zu gasförmigem Ozon zu vereinigen. Da nun dieser gebundene Sauerstoff in einem so stark chemisch erregten Zustande sich befindet, dass er schon in der Kälte so schwierig oxydirbare Materien, wie Jod und Silber, in Säure und Hyperoxyd umwandelt, so ist klar, dass dieser Sauerstoff auch auf den Phosphor oxydirend einwirkt. Sobald daher unter dem katalytischen Einflusse des Phosphors Ozon gebildet ist, wirkt dieses auch sofort auf jenen so leicht oxydirbaren Körper zurück und wandelt ihn in Säure um. In Folge dieser Oxydation wird nun sowohl Licht als auch Wärme entwickelt; und umgiebt den Phosphor eine mit Ozon möglichst stark beladene Atmosphäre, so entbindet derselbe ein so lebhaftes Licht, dass dasselbe bei mässigem Tageslicht wahrgenommen werden kann; auch ist unter diesen Umständen die Wärmeentwickelung so bedeutend, dass der Phosphor sich nicht selten von selbst entflammt.

Wie ich diess schon anderwärts bemerkt habe, rührt vielleicht die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entstehende Phosphorsäure von der durch das Ozon bewerkstelligten Oxydation jenes Körpers her und nimmt die gleichzeitig auftre-

tende phosphorige Säure ihren Ursprung in derjenigen Oxydation des Phosphors, welche auf Kosten des freien Sauerstoffes der atmosphärischen Luft stattfindet.

Warum reiner Sauerstoff von gewöhnlicher Dichtigkeit und Wassergehalt bei gewöhnlicher Temperatur kein Ozon liefert, und warum sich Phosphor in einem so beschaffenen Gase nicht merklich oxydirt, weiss ich eben so wenig zu erklären, als ich den Grund für tausend andere Erscheinungen anzugeben vermag, z. B. also sagen kann, weshalb Platin und Iridium und nicht auch noch viele andere Metalle den Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zur Verbrennung bestimmen. So viel wissen wir indess jetzt doch, dass der Phosphor im Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchtet und keine phosphatische Säure bildet, weil unter diesen Umständen kein Ozon entsteht.

Auf welche Weise der Stickstoff, Wasserstoff und die Kohlensäure die Bildung des riechenden Körpers verursachen, auch wenn jene Gase in verhältnissmässig geringer Menge feuchtem Sauerstoff beigemengt sind, ist uns dermalen noch gänzlich unbekannt.

Basel, im October 1845.

LII.

Ueber die Anwesenheit von Phosphorsäure in Gebirgsarten und Mineralien.

Von

W. Sullivan zu Dublin.

(*Philos. Mag. Journ. Vol. XXVII. No.* 179.)

Auszug.

Nach einer in den *Philos. Transact.* von Fownes bekannt gemachten Abhandlung über den Phosphorsäuregehalt gewisser Gebirgsarten und einer früher an den Verfasser von Liebig ergangenen Aufforderung, hat derselbe den Phosphorsäuregehalt der Gesteine in Bezug auf Agriculturchemie untersucht. Die Methode, die fast stets sehr geringen Mengen derselben zu finden, war folgende.

Bei Kalksteinen wurde eine hinreichende Quantität derselben einer starken Weissglühhitze ausgesetzt und hierauf mit Wasser ausgezogen. Dieses nahm in allen Fällen Kali oder meistens Kali und Natron, wenn auch in sehr geringer Menge, auf. Der Rückstand wurde dann mit Salzsäure zur Abscheidung von Kieselerde auf gewöhnliche Weise behandelt, die Auflösung nach deren Abscheidung mit Ammoniak gefällt. Enthielt das Gestein nicht an und für sich Eisen, oder zu wenig, so wurden einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügt und dann mit Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag wurde wiederum in Salzsäure aufgelöst und diese Lösung mit essigsaurer Kalilösung vermischt. In allen Fällen, wo Phosphorsäure vorhanden war, entstand dadurch ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, bei sehr geringen Mengen derselben zwar erst nach Verlauf von 24 Stunden.

Solche Substanzen, welche nicht Kalk genug enthielten, wurden mit Kali und Natron, und wenn sie auch hierauf geprüft werden sollten, mit Baryt aufgeschlossen.

Folgende Uebersicht enthält die Minerale, in welchen Phosphorsäure gefunden wurde, nebst Bemerkung des Kali- und Natrongehaltes bei denjenigen, wo dieser Gehalt bis jetzt bemerkt wurde:

Neue verschiedene Varietäten von kohlensaurem Kalk, aus der Umgegend von Cork, enthielten alle höchst geringe Mengen Phosphorsäure und Kali in ebenfalls zu geringer Menge, als dass dieses auf Natrongehalt hätte geprüft werden können.

Muschelkalk und Dolomit, von einer und derselben Formation, aus der Nähe von Fulda in Hessen-Cassel, enthielten Phosphorsäure, der Dolomit mehr; beide Spuren von Alkali.

Dachschiefer, so wie er in Giessen üblich ist, gab einen beträchtlichen Niederschlag, es wurde aber in einigen Proben Wawellit nachgewiesen. Er enthielt viel Kali und Spuren von Natron.

(Flags) wahrscheinlich Mühlsteingruss, so wie man ihn im westlichen Irland braucht. Spuren von Phosphorsäure und Kali.

Schiefer von Corrigaline bei Cork. Reichlicher Niederschlag bei Anwendung obiger Methode. Enthielt Kali und so viel Natron, dass es durch antimonsaures Kali angezeigt wurde.

Old red Sandstone von Cork. Aus grösseren Quantitäten nur geringe Mengen Phosphorsäure und Spuren von Kali.

Phosphorsäure enthielten ferner:

Diorit, augithaltig, aus dem Lahnthale. So viel, dass die aus zwei Unzen erhaltene Menge mit Silber erkannt werden konnte.

Klingstein vom Rhöngebirge. Etwas mehr als Spuren.

Phonolith-Tuff vom Rhöngebirge. Reichlich.

Hornblende, krystallisirt. Sehr geringe Spuren.

Olivin vom Vogelsberg. Die Phosphorsäure konnte mit Silber erkannt werden.

Augit, krystallisirt, vom Rhöngebirge. Mehr als Spuren.

Trapp von Nord-Irland, zum Grünstein gehörig. Bald mehr, bald weniger in verschiedenen Proben.

Basalt, Giant's Causeway. Gab so viel, dass phosphorsaure Ammoniaktalkerde gefällt werden konnte.

Bimsstein vom Laacher See. Ziemlich viel.

Sodalit vom Vesuv. Spuren.

Hypersten, eine im Diorit aus dem Lahnthale vorkommende Varietät. Spuren.

Lepidolith. So viel, dass sie einen wesentlichen Bestandtheil darin ausmachen muss.

Obsidian von Lipari. Beträchtlich.

Glimmer vom Spessart. Sehr wenig, mehr aber eine russische Probe.

Granit vom Odenwald. Ziemlich viel.

Chloritschiefer. Ziemlich viel.

Augitporphyr. Etwas mehr als Spuren.

Glimmerschiefer. Genug für die Silberreaction.

Gneus vom Odenwald. Ziemlich viel.

Granit, zwei schottische Proben. Reichlich.

Tinkal, ostindischer. Enthielt sehr viel; in einigen Proben gegen 2,13 Proc.

Datholit. Sowohl in einer Probe vom Andreasberg am Harz als in einer nordamerikanischen wurden Spuren gefunden.

Das Vorkommen neben Borsäure in den beiden letzten Fällen ist besonders interessant und macht auf die natürliche Borsäure im Toskanischen *und die* übrigen Borsäure haltenden Minerale in

Betreff eines Phosphorsäuregehaltes aufmerksam. Eine quantitative Bestimmung wurde bei der Veränderlichkeit des Gehaltes an Phosphorsäure gar nicht unternommen; nur für einige Minerale, wie z. B. den Olivin, dürfte sie auf constante Mengen führen.

LIII.
Bemerkung über den Schwefel.

Von

Daguin.

(*Compt. rend.* *T. XX.* *p.* 1665.)

Beim Studium der Wirkung der Nässe auf die festen Körper habe ich auch die bekannten Erscheinungen, welche geschmolzener, in Wasser rasch abgekühlter Schwefel darbietet, wiederholt, und theile hier einige diessfallsige Versuche mit.

Erster Versuch. Bis nahe zum Schmelzen erhitzter Schwefel wurde in so kaltes Wasser gegossen, dass man ihn in dicken Schnüren erhielt. Die Oberfläche derselben war quer gefaltet. Schnitt man diese durchsichtigen, bouteillenfarbenen Schnüre durch, so zeigte sich der Schnitt glatt und von harzigem Ansehen, aber nach Verlauf einiger Zeit wurde derselbe matt, was zuerst dicht bei der Axe stattfand, und jeder neue Schnitt zeigte dasselbe Resultat. Es ist hierbei zu bemerken, dass eine dünne Haut auf der Oberfläche erscheint, welche sehr langer Zeit zur Umänderung ihrer Form bedarf. Diess ist ohne Zweifel das Bett, welches zuerst hart geworden und dessen schlechte Wärmeleitungsfähigkeit die innern Massen vor gleich schneller Abkühlung geschützt hat. Man sieht hieraus, dass der weiche Schwefel aus dem weichen in den gewöhnlichen Zustand von innen heraus übergeht; die arsenige Säure zeigt in dieser Beziehung das umgekehrte Verhalten.

Die Querstreifen, welche die Schnüre zeigen, sind noch vorhanden, wenn die ganze Masse brüchig geworden ist. Die Oberfläche ist nämlich zuerst festgeworden, indem sie sich an dem innern, noch flüssigen Schwefel erwärmte; nachdem dieser nun beim Festwerden sein Volumen verminderte, folgt sie seiner Zusammenziehung, indem sie sich vermöge ihrer Flexibilität faltet.

Es ist diese Schicht, welche so lange Zeit, nachdem die innern Massen brüchig geworden sind, noch ihre Zähigkeit bewahrt.

Zweiter Versuch. Stücke desselben weichen Schwefels, der Sonne ausgesetzt, wurden sehr schnell gelb und matt an den Stellen, welche direct vom Licht getroffen wurden, während die übrige Masse Farbe und Weichheit bewahrte. Nach Verlauf einer Stunde war Alles brüchig geworden, während im Schatten aufbewahrte Stücke desselben Schwefels in ihrem früheren Zustande verblieben waren. Liess man die Sonnenstrahlen auf ein Blech oder eine Schiefertafel scheinen, unter welchen Schwefel lag, so zeigte sich dieser Erfolg nicht.

Dritter Versuch. Gewöhnlicher Schwefel wurde in siedendes Wasser geworfen; ein schwaches Knacken begleitete sein Einsinken. Das wieder herausgenommene und erkaltete Stück war so zerreiblich, dass es schon bei Berührung zu Staub zerfiel. Brachte man ein gleiches Stück in kaltes Wasser, welches nach und nach zum Kochen erhitzt wurde, so fand keine bemerkbare Veränderung statt.

Weicher Schwefel, in siedendes Wasser getaucht, erweicht endlich völlig und wird so klebrig, dass die einzelnen Partien sich an einander heften. Wird er nach Verlauf einiger Minuten aus dem Wasser genommen und in die Länge gezogen, so zerreisst er unregelmässig; die Oberflächen der Trennung zeigen sich von gelben Körnern besetzt, welche unter dem Mikroskop keinerlei regelmässige Form zeigen.

Vierter Versuch. In siedendem Wasser während ungefähr zehn Minuten gelassen, wurde der weiche Schwefel sehr zerreiblich und ohne Zähigkeit, so lange er warm war; nach und nach an der Luft erkaltet, wurde er sehr hart und sehr zähe. Regnault hat schon früher diess Verhalten beobachtet.

Weicher, in siedendes Wasser getauchter Schwefel wurde herausgenommen, als er sehr erweicht und zwischen den Fingern knetbar war. Er erhärtete im Augenblick und erfüllte sich dabei mit gelben Körnern, welche nach einigen Secunden die ganze Masse erfüllten; diese wurde sehr hart und schwer zerbrechlich. Stücke dieses in Wasser erhitzten Schwefels, sich selbst überlassen, bewahrten ihre Biegsamkeit eine halbe bis ganze Stunde, je nachdem sie im Wasser gewesen waren.

Der Versuch, den klebrig heissen Schwefel in siedendes Wasser zu tragen, um zu beobachten, ob er früher oder später sich umwandeln würde, gelang nicht, denn unter heftigem Aufsieden verwandelte sich der Schwefel in eine Menge kleiner Stücke, welche theils fester, theils weicher Schwefel waren.

Sechster Versuch. Bis fast zum Sieden erhitzter Schwefel wurde in Wasser von 11° gegossen und, um seine Umwandlung in möglichst gleichmässiger Temperatur zu beobachten, in einen Brunnen von 9 bis 10° Wärme gesenkt. Am 11. Tage war er noch sehr dehnbar und weich, besonders die feinsten Fäden. Derselbe Versuch, in einem Keller von gleichmässiger Temperatur wiederholt, zeigte den Schwefel noch nach 9 Tagen weich und biegsam.

Würde man den Versuch so ausführen, dass der weiche Schwefel unter schmelzendem Eise bewahrt würde, so würde er sich wahrscheinlich noch viel langsamer umwandeln, indem hierbei die geringe Temperatur und die Gleichmässigkeit derselben gleich günstig für die Erhaltung des weichen Zustandes wirken.

Es lässt sich aus dem Vorangehenden schliessen:

I. Die Umwandlung des weichen Schwefels in brüchigen kann durch die Wärme beschleunigt werden.

II. Diese Beschleunigung vermag auch wohl das Sonnenlicht herbeizuführen.

III. Dasselbe veranlassen mechanische Einwirkungen unter dem Einflusse der Wärme bei nahe 100°. Weicher Schwefel, in der Kälte einige Minuten stark gehämmert, verändert seinen Zustand nicht merklich.

IV. Eine möglichst gleichmässige Temperatur hält die Umwandlung des weichen Schwefels sehr auf.

V. Diese Umwandlung in den gewöhnlichen Zustand geht stets von der Mitte der Fäden oder Stücke aus.

VI. Je stärker der Hitzegrad war, aus welchem der Schwefel in den weichen Zustand übergeführt wurde, um so langsamer geht er nachher in den festen Zustand über.

LIV.

Ueber das specifische Gewicht des weichen Schwefels.

Bei der Untersuchung, welche ich vor 4 Jahren mit Herrn Scheerer über das specifische Gewicht der verschiedenen Modificationen des Schwefels angestellt habe, bestimmten wir unter andern auch das des weichen (dies. Journ. Bd. XXIV. S. 144). Die niedrigste Zahl, welche wir fanden, war 1,957, also beträchtlich geringer als die der Krystalle, welche durch Schmelzen des Schwefels erhalten wurden, nämlich 1,982. Da unser Versuch nur mit verhältnissmässig kleinen Mengen angestellt worden war, so habe ich ihn mit einer grössern Masse auf dieselbe Weise wiederholt, welche wir früher ausführlich beschrieben haben.

Das absolute Gewicht des Schwefels war 9,143 Grm., sein Gewichtsverlust im Wasser betrug 4,739 Grm., das specifische Gewicht folgt daraus zu 1,931 Grm.

Auch dieser Schwefel blieb länger als 8 Tage unter Wasser von einer Temperatur zwischen 8 und 12°. Während der ganzen Zeit hatte er seinen weichen Zustand wenig eingebüsst. Md.

LV.

Ueber den schwefligsauren Aether.

Von

Ebelmen und ***Bouquet.***

(*Compt. rend. Tom. XX. p.* 1592.)

Es ist uns möglich gewesen, durch die Einwirkung des Alkohols auf Schwefelchlorür einen neuen Aether zu erzeugen, den *schwefligsauren Aether*. Er bildet sich unter folgenden Umständen.

Wenn man absoluten Alkohol auf Schwefelchlorür giesst, so entsteht Wärme; es entwickelt sich chlorwasserstoffsaures Gas und es erfolgt eine Abscheidung von Schwefel. Fährt man mit dem Zusatz des Alkohols fort, bis alle Einwirkung aufhört, und destillirt dann das Gemisch, so geht anfangs bei 80° sehr reichlich

ein Destillat über, welches nur durch Chlorwasserstoffsäure gesäuerter Alkohol ist. Fährt man fort zu destilliren, so steigt die Temperatur des Retorteninhalts sehr schnell; sie klärt sich, indem der Schwefel, welchen sie vertheilt enthielt, schmilzt, sie färbt sich braunroth und liefert bei 150 bis 170° ein Product, welches man besonders auffängt. In der Retorte bleibt ein beträchtlicher Rückstand geschmolzenen Schwefels.

Als man das bei 150—170° destillirte Liquidum so lange rectificirte, bis sein Siedepunct fest wurde, erhielt man eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlich ätherischen, etwas münzenartigen Geruche, anfangs erfrischendem, darauf brennendem Geschmacke, welcher einen schwefligen Nachgeschmack hinterliess. Sie siedet bei 160°.

Ihre Dichtigkeit ist 1,085; bei 16° löst sie sich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Wasser fällt diese Auflösungen und löst den Absatz nur sehr langsam auf, indem es einen sehr starken Geruch nach schwefliger Säure annimmt.

Wird dieser Aether einige Zeit, zumal in schlecht verschlossenen Flaschen, aufbewahrt, so zeigt er eine ähnliche Zersetzung durch Einfluss der feuchten Luft.

Die Analyse dieses Körpers hat uns zu der Formel:

$$S\,O_2, C_4H_5O$$

geführt, welche zwei Volumina Dampf darstellen. Die berechnete Dichtigkeit würde 4,76 sein. Der Versuch gab uns die fast übereinstimmende Zahl 4,77.

Um die Geschichte dieses Körpers zu vervollständigen, bleibt uns noch die Einwirkung des Chlors zu studiren übrig. Diess Gas wird in grosser Menge beim Einflusse des Sonnenlichts absorbirt; aber der Zustand des Himmels hat die Erlangung eines vollendeten Products der Reaction bis jetzt nicht möglich gemacht.

LVI.

Untersuchungen über das Glycerin.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. T. XXI. p.* 718.)

In einer im Jahre 1836 publicirten Arbeit habe ich die Zusammensetzung des Glycerins aus der Analyse der glycerinschwefelsauren Salze herzuleiten gesucht, einer neuen Classe von Salzen, welche ich fand, indem ich durch Basen das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Glycerin sättigte. Meine Analysen waren vorzugsweise auf das Schwefelglycerat des Kalks gerichtet, für welches ich folgende Formel gefunden hatte:

$$Ca\,O_2\,(S\,O_3),\ C_6\,H_7\,O_5.$$

Wurde diess Salz durch einen Ueberschuss von Kalk zersetzt, so regenerirte es völlig reines Glycerin, und da diess im freien Zustande die Zusammensetzung $C_6\,H_8\,O_6$ hatte, so legte ich die Formel $C_6\,H_7\,O_5$, HO dem freien Glycerin, und die Formel $C_6\,H_7\,O_5$ dem Glyceryläther, oder, wenn man will, dem wasserfreien Glycerin bei, so wie man es als in den Schwefelglyceraten bestehend annehmen kann, welche in allen Stücken den schwefelweinsauren Salzen analog sind.

Die so fruchtbaren Ansichten Chevreul's über die Constitution der fetten neutralen Körper, nach welchen er vorschlug, dieselben den zusammengesetzten Aetherarten anzureihen, fanden gewissermaassen eine neue Bestätigung in der Existenz der Glycerylschwefelsäure.

Es durfte wohl angenommen werden, dass der Glyceryläther in den neutralen fetten Körpern dieselbe Zusammensetzung haben werde wie in den Schwefelglyceraten, und längere Zeit schien diese Meinung bei verschiedenen Chemikern Geltung zu haben, welche sich mit dieser bedeutenden Frage beschäftigten.

Jedoch liess das immer sehr verwickelte Aequivalent der fetten Körper einige Ungewissheit über die wahre Formel des wasserfreien Glycerins; diese Ungewissheit schien sich seit den Untersuchungen Playfair's über das Myristin und den von Stenhouse über das Palmöl zu vergrössern. In der That findet sich die wasserfreie Palmitinsäure, $C_{32}\,H_{31}\,O_3$, deren Com-

position durch Frémy und Stenhouse aus der Analyse der wasserhaltigen Säure und einer grossen Zahl ihrer Salze hergeleitet ist, im Palmitin mit einem halben Aequivalent Glycerin vereinigt, von welchem die Elemente von 3 Aequivalenten Wasser weggenommen wären. Das Palmitin hätte dem zufolge zur Formel:

$$C_{32} H_{31} O_3 + \frac{C_6 H_7 O_5 - H_3 O_3}{2} .$$

Das Myristin würde nach Playfair eine ähnliche Zusammensetzung darbieten. Wenn diese letzten Thatsachen bestimmt wären, so würde daraus hervorgehen, dass das Glycerin in den fetten neutralen Körpern und in den Schwefelglyceraten nicht dieselbe Zusammensetzung habe, oder man müsste lieber annehmen, dass dasselbe in diesen letztern Verbindungen schlecht untersucht worden sei. Ich habe deshalb diese Arbeit unternommen, um überhaupt meine frühern Resultate zu controliren. Ich habe damit ihre Genauigkeit bestätigt, indem ich einmal auf meine ältern Versuche zurückkam, und ferner sie auf eine neue Reihe von Verbindungen ausdehnte.

Völlig farbloses Glycerin, welches einen so geringen Aschengehalt hatte, dass derselbe nicht geschätzt werden konnte, wurde in einem Oelbade bei einer Temperatur von 120 bis 130 Grad getrocknet. Es wurde durch Kupferoxyd verbrannt, und in 100 Theilen des Stoffes wurden gefunden (C = 75, H = 12,5, O = 100):

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	38,95	39,00	39,15
Wasserstoff	8,72	8,80	8,75
Sauerstoff	52,33	52,11	52,10.

Die Formel $C_6 H_8 O_6$ giebt:

C_6	= 450	39,1
H_8	= 100	8,6
O_6	= 600	52,3
	1150	100,0.

Diese Formel stimmt so nahe als immer möglich mit dem Versuche überein, und es schien mir nicht zweifelhaft, dass die Zusammensetzung des freien Glycerins eben so ist, wie ich sie

›r 10 Jahren gefunden hatte. Bei den sulphosauren Glycerin-ılzen bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

1,000 Gramm Schwefelglycerat des Kalkes, bei 120° getocknet, hinterliess einen weissen Rückstand, der, mit destillirter Schwefelsäure befeuchtet und geglüht, 0,353 Grm. wog.

Die Formel:

$$Ca\,O_2\,(S\,O_3)\,C_6\,H_7\,O_5$$

·fordert 0,355 für dieselbe Menge des genannten Salzes. Diese eiden Zahlen sind fast gleich. Da die Bereitung des Kalkschwefelglycerats sehr langweilig und schwierig ist, und da ich ›rner bemerken konnte, wie die Zusammensetzung der Verbinıng stets mit der oben gemachten Angabe übereinstimme, so ıchte ich eine andere Reihe glycerinsaurer Salze zu erhalten, ıdem ich die Phosphorsäure an die Stelle der Schwefelsäure ›tzte.

Wenn man Glycerin und feste (wasserfreie oder gewässerte) hosphorsäure vermischt, so erhebt sich die Temperatur äusserst hnell bis auf 100 Grad, wenn man nur mit wenigstens dreissig rammen des Stoffes arbeitet. Die Mischung enthält eine beächtliche Menge einer neuen Substanz, welche ich *Phosphoycerinsäure* nennen werde. Nachdem sie mit Wasser verdünnt t, neutralisirt man mit kohlensaurem Baryt und zuletzt mit Bartwasser. Die Flüssigkeit enthält eine grosse Menge der Base ı Zustande von Phosphoglycerat, der Niederschlag besteht aus hosphorsaurem Baryt. Die genau mit Schwefelsäure ausgefällte lüssigkeit stellt die Phosphoglycerinsäure dar. Diese Säure ereinigt sich mit verschiedenen Basen und bildet mit denselben alze, welche fast alle in Wasser löslich sind, dagegen sich nur ı sehr geringer Menge in Alkohol lösen. Aehnlich vielen anern Säuren kann sie nur bis auf einen gewissen Grad concentrirt ʼerden, über welchen hinaus sie sich selbst in der Kälte zersetzt.

Sie bildet mit Kalk und Baryt Salze, welche Alkohol völlig ein niederschlägt. Das Kalksalz ist bei 100 Grad sehr wenig öslich, sehr löslich aber im Gegentheil in der Kälte, der Art, ass es sich aus seiner wässrigen Lösung absetzt, wenn man sie um Sieden bringt. Es verhält sich in diesem Puncte wie der therphosphorsaure Baryt. Das Kalk-Phosphoglycerat verändert ich nicht, wenn es bis auf 160 bis 170 Grad erwärmt wird. Es ewahrt seine *weisse Farbe und* Löslichkeit.

Bei dieser Temperatur getrocknet und in einer Platinschale geglüht, mit der Sorge, die letzten Spuren von Kohle durch Salpetersäure zu verbrennen, giebt es einen Rückstand von phosphorsaurem Baryt (2 Ba O, PO_5), dessen mittleres Gewicht sich zu 60,1 für 100 des trocknen Salzes ergiebt. Man erhielt: 60,1; 60,1; 60,5; 59,85; 59,80 Proc. des trocknen Salzes. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab es:

	Erster Versuch.	Zweiter Versuch.
Kohlenstoff	16,95	17,05
Wasserstoff	3,40	3,45.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_6 H_7 O_5, PO_5, 2 CaO.$$

Diess giebt in der That:

$2 CaO, PO_5$	= 1600,0	60,66
C_6	= 450,0	17,06
H_7	= 87,5	3,32
O_5	= 500,0	18,96
	2637,5	100,00.

Andrerseits hinterliessen 1,916 Baryt-Schwefelglycerat, nachdem sie bei 150 Grad getrocknet waren, 1,246 Phosphat (2 Ba O PO_5) oder 73 Proc., eine Zahl, welche übereinstimmt mit der Formel:

$$2 BaO PO_5, C_6 H_7 O_5.$$

Endlich hinterliess das bei 120 Grad getrocknete Blei-Phosphoglycerat nach dem Glühen einen Rückstand von 77,5 von phosphorsaurem Bleioxyd. Die Theorie giebt 80 Proc. an. Alle in dieser Arbeit angeführten Analysen kommen dahin überein, um für das freie Glycerin die Formel:

$$C_6 H_7 O_5, HO$$

festzustellen, und zeigen, dass dasselbe, ähnlich dem Alkohol, in den Salzen seiner gepaarten Säuren ein Aequivalent Wasser verliert.

Ein Umstand, welcher die Chemiker und Physiologen lebhaft interessiren wird und welcher der Phosphoglycerinsäure einen hohen Grad von Bedeutung giebt, ist das Vorkommen dieser *Säure im* Thierreiche.

Gobley, Professor an der pharmaceutischen Schule zu Paris, war seit langer Zeit mit einer Arbeit über die Zusammensetzung des Hühnereies beschäftigt. Er wusste, dass ich mich mit dem Glycerin beschäftigte und dass ich mit dieser Substanz eine der Phosphorweinsäure völlig ähnliche Säure dargestellt hatte. Er war speciell mit der Untersuchung beschäftigt, unter welcher Form der Phosphor im Eigelb enthalten sei, von welchem die Analyse eine beträchtliche Menge, als darin enthalten, anzeigte. Nach langen, mit grosser Kenntniss ausgeführten Untersuchungen gelangte dieser Chemiker zu dem unbezweifelbaren Resultat, dass sich Phosphoglycerinsäure, theils an Natron, theils an Ammoniak gebunden, im Eigelb vorfinde. Er hat diese Säure daraus im Zustande der Reinheit mit Hülfe einfacher Lösungsmittel dargestellt, hat davon die sorgfältigste Analyse angestellt, und seine Zahlen stimmen völlig mit denen überein, welche ich selbst für die künstlich erzeugte Säure gefunden hatte. Die Chemiker, welche die Arbeit des Professor Gobley und meine Mittheilung lesen werden, werden nicht den geringsten Zweifel hegen über die absolute Gleichheit der Phosphoglycerinsäure des Eies und derjenigen, welche man erhält, wenn man direct Phosphorsäure auf Glycerin wirken lässt.

Das Ei enthält ausser dem Phosphor, wie man weiss, eine bemerkenswerthe Menge Schwefel. Es wird interessant sein, zu untersuchen, ob sich nicht eine gewisse Menge desselben als Schwefelglycerinsäure darin befinde.

Wie dem auch sei, der künftig genau gekannte Zustand, in welchem sich der Phosphor im Hühnerei und wahrscheinlich auch in den Eiern der andern Vögel befindet, ist eine für die Physiologie bestimmt erworbene Thatsache.

LVII.
Ueber die Destillationsproducte des benzoësauren Kupferoxyds.

Von

Stenhouse.

(*Philosoph. Mag. Journ. No.* 177. *Vol. XXVII.*)

Auszug.

Stenhouse hat die Destillationsproducte des benzoësauren Kupferoxyds, welche Ettling zuerst erhielt, nach einer Uebereinkunft mit letzterem Chemiker näher untersucht. Ettling hatte aus seinen Untersuchungen Folgendes Hrn. Dr. Stenhouse mitgetheilt:

Benzoësaures Kupferoxyd, durch Vermischen der heissen Auflösungen von benzoësaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten, wurde in eine Retorte gebracht und auf 220° R. erhitzt. Das Salz wurde zuerst braun, dann kupferroth und entwickelte eine ölige Substanz, welche zum Theil schon im Retortenhalse, zum Theil beim Erkalten in der Vorlage sich mit Krystallnadeln erfüllte. Zugleich entwickelte sich Kohlensäure und später ein mit blauer Flamme brennendes, nicht weiter untersuchtes Gas. Als die Masse bis zur Hälfte vermindert war, wurde die Temperatur gesteigert und ebenfalls ein öliger Körper erhalten, welcher beim Erkalten krystallisirte. Der Rückstand bestand aus einer geringen Menge eines braunen Salzes und metallischem Kupfer. Der feste Theil dieser Destillationsproducte hatte eine grünliche Farbe, war hart und zerbrechlich und hatte eben so wie der flüssige Theil den Geruch des Naphtalins neben einer Andeutung des Geruchs des rothen Geraniums. Wurden diese Producte mit einer verdünnten Kalilauge erhitzt, so löste sich ein Theil, ein anderer Theil schwamm ungelöst auf der Oberfläche, wurde beim Erkalten fest und nahm das Ansehen des Paraffins an. Dieser feste Theil verminderte sich bei wiederholter Behandlung mit Kalilauge und wurde wahrscheinlich dadurch zersetzt. Die in der Kalilauge ungelöst gebliebene Menge löste sich leicht in heissem Weingeist und krystallisirte daraus beim Erkalten in schneeweissen Krystallen. Diese wurden geschmolzen und analysirt:

I. 0,581 Grm. gaben 1,675 Kohlensäure und 0,265 Wasser.

II. 0,5655 Grm. gaben 1,633 Kohlensäure und 0,258 Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	78,55	78,76
Wasserstoff	5,06	5,06
Sauerstoff	16,39	16,18
	100,00	100,00.

Die Auflösung des in der Kalilauge enthaltenen Körpers gab bei der Destillation ein mit einigen Tropfen einer öligen Materie gemischtes Wasser, das nicht weiter untersucht wurde. Der Rückstand in der Retorte wurde mit Schwefelsäure gesättigt, wodurch glänzende Krystalle vom Ansehen der Benzoësäure erhalten wurden. Der Rückstand in der Retorte erhitzte sich beim Darüberleiten von Schwefelwasserstoff, es entwich Wasserstoff und auf dem erzeugten Schwefelkupfer nahm man ein Sublimat von weissen Krystallen wahr, welches sich in heissem Wasser und Weingeist löste und daraus beim Erkalten krystallisirte. Es hatte stark saure Reaction und ein von der Benzoësäure verschiedenes Ansehen. Die Säure kann man aus der Verbindung mit Kupfer auch mit Ammoniak gewinnen, indem man aus dieser Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abscheidet und mit Essigsäure sättigt.

Den neutralen krystallisirten Körper stellte Stenhouse genau nach dem in Vorigem von Ettling ihm mitgetheilten Verfahren dar. Das getrocknete Salz destillirte derselbe in einer kupfernen Retorte über freiem Feuer. Die Quantität dieses neutralen Körpers, welche auf diese Weise dargestellt wurde, war sehr bedeutend. Derselbe ging ölähnlich über und erstarrte dann beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse. Diese Krystalle wurden dann wiederholt mit kohlensaurem Kali geschüttelt, um die Benzoësäure hinwegzunehmen, deren Menge grösser war als die des neutralen Körpers. Aetzkali wurde hierbei, um nicht einen Theil des neutralen Körpers zu zerstören, vermieden. Die Krystalle wurden durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Aus Aether krystallisirt dieser Körper in grossen vierseitigen rhombischen Prismen. Diese Krystalle sind hart und zerbrechlich und knirschen zwischen den Zähnen wie Zucker.

Sie haben einen schwach aromatischen Geruch, einigermaassen dem des Geraniums ähnlich, beim Erhitzen aber mehr den der

Citronen. Wenn sie sich langsam aus einer ätherischen Lösung absetzen, so kann man sie leicht einen Zoll lang erhalten. Sie schmelzen bei 70°. Die Analyse dieser Substanz gab:

I. 0,3508 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,0242 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

II. 0,3902 gaben 1,1437 Kohlensäure und 0,182 Wasser.

		Berechnet.	I.	II.
C_{14} =	1050,00	80,00	79,62	80,01
H_5 =	63,39	4,76	5,09	5,18
O_2 =	200,00	15,24	15,29	14,81
	1313,39	100,00	100,00	100,00.

Dieser Körper enthält mithin 1 At. Sauerstoff weniger als die Benzoësäure und ist mit dem Benzil isomer. Er unterscheidet sich aber vom Benzil sehr wesentlich, denn beim Erhitzen mit festem Kali verwandelt er sich unter Wasserstoffentwickelung in benzoësaures Kali, während Benzil, wenn man es eben so behandelt, bekanntlich benzilsaures Kali liefert. Wenn er mit einer weingeistigen Kalilösung behandelt wird, so bildet er sehr schnell benzoësaures Kali, wobei sich die Farbe nicht ändert und ein wenig benzoësaurer Aether bemerklich ist.

Wenn man diesen Körper mit wässrigem Kali oder Natron kocht, so geht dieselbe Zersetzung vor sich, nur langsamer, und ein Theil der Verbindung destillirt unzersetzt über. Eine auf diese Weise durch Zersetzung des neutralen Körpers erhaltene Menge Säure wurde analysirt; sie gab von:

0,3807 Grm. Substanz 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser, oder:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14} =	1050,00	68,85	68,67
H_6 =	74,87	4,92	4,95
O_4 =	400,00	26,23	26,38
	1524,87	100,00	100,00.

Das Silbersalz wurde durch Wechselzersetzung dargestellt. Es hatte genau das Ansehen von benzoësaurem Silber.

I. 0,4287 Grm. Salz gaben 0,202 metallisches Silber = 50,67 Proc. Silberoxyd.

II. 0,6175 Grm. Salz gaben 0,289 Silber = 50,33 Proc. Silberoxyd.

Die für benzoësaures Silberoxyd berechnete Menge ist 50,68. In Schwefelsäure löst der neutrale Körper sich mit Hülfe von ärme auf, die Auflösung hat eine grüngelbe Farbe. Salpeterure greift ihn leicht an und verwandelt ihn in Benzoësäure.

Einwirkung von Chlor auf den neutralen Körper.

Der Körper wurde in einem Glasrohre zum Schmelzen geacht und darauf 6 Tage lang Chlor darüber geleitet, bis er vollländig gesättigt war. Er nahm eine dunkelgelbe Farbe und lbflüssige Consistenz an und bestand aus einem öligen und nem krystallinischen Körper. Als die Masse bis nahe an 0° kältet war, wurde sie fest. Der Geruch derselben war sehr echend und angreifend und reizte zu Thränen. Die ganze asse wurde gelinde erhitzt, um das Chlor auszutreiben, und dann ı leeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet.

I. 0,3765 Grm. Substanz, mit Kalkhydrat geglüht, gaben 0,4515 Chlorsilber = 29,59 Proc. Chlor.

II. 0,3144 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,616 Kohlensäure und 0,0916 Wasser = 53,43 Proc. Kohlenstoff und 3,23 Wasserstoff.

Diese analysirte Masse war ein Gemenge von zwei verschieenen Körpern; diese wurden durch Pressen zwischen Fliessıpier getrennt, welches den öligen Theil aufnahm. Die daurch erhaltenen rückständigen Krystalle wurden aus wasserfreiem ether umkrystallisirt und gereinigt. Die Krystalle waren glänend und hatten einen schwachen, dem festen Chlorkohlenstoff hnlichen Geruch. Durch Sublimation wurden sie flach vierseitig nd wie das chlorsaure Kali schillernd erhalten.

Sie schmelzen bei 87°. Die Analyse von geschmolzener nd unter der Luftpumpe getrockneter Substanz gab von:

I. 0,316 Grm. 0,7658 Kohlensäure und 0,114 Wasser.
II. 0,321 Grm. 0,7755 Kohlensäure und 0,1116 Wasser.
III. 0,3805 Grm. 0,9183 Kohlensäure und 0,1408 Wasser.
IV. 0,2122 Grm. 0,1380 Chlorsilber = 16,04 Chlor.
V. 0,2505 Grm. 0,1675 Chlorsilber = 16,49 Chlor.
VI. 0,177 Grm. 0,1155 Chlorsilber = 16,09 Chlor.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	66,09	65,88	65,87
Wasserstoff	4,00	3,86	4,11
Chlor	16,20	16,20	16,20
Sauerstoff	13,71	14,06	13,82
	100,00	100,00	100,00.

Die analysirten Substanzen waren von verschiedener Bereitung. Stenhouse fand keine wahrscheinliche Formel für diese Substanz.

Erhitzt man diesen krystallisirten Körper mit weingeistiger Kalilösung, so bilden sich benzoësaures Kali, Chlorkalium und ein wenig benzoësaurer Aether, und die Flüssigkeit nimmt dabei eine tintenschwarze Farbe an. Wenn man diese alkalische Lösung mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich beim Erkalten derselben Benzoësäure aus. Dieselbe ist dann mit einer harzigen Substanz, welche den Geruch des Kreosots hat, gemengt, woraus hervorgeht, dass ausser Benzoësäure und Chlorkalium hierbei noch andere Producte entstanden sind. Die Benzoësäure wurde analysirt und dadurch als solche erkannt.

Die flüssige Chlorverbindung kann man aus dem Papiere, welches man zum Aufsaugen derselben bei der Trennung von dem Krystallinischen angewandt hat, leicht durch Aether ausziehen. Dieses Oel enthält aber immer noch eine Quantität des krystallisirten Körpers aufgelöst, welche nicht getrennt werden konnte. Diesem Körper gehört jener oben erwähnte stechende Geruch an. Bei Behandlung mit weingeistiger Kalilösung wurde er ebenfalls in Chlorkalium, benzoësaures Kali und eine harzähnliche Materie umgewandelt, deren Menge grösser als bei dem vorigen Körper zu sein schien.

Bei der Destillation von benzoësaurem Bleioxyd wurde ein wenig Benzoësäure mit einer geringen Menge eines gewürzhaft und von den Producten der Destillation des benzoësauren Kupfers verschieden riechenden Oeles erhalten. Eine neutrale, krystallinische Verbindung, wie der oben beschriebene Körper, konnte darin nicht aufgefunden werden.

LVIII.

Ueber die Identität des Dragonöls und des Anisöls.

Von

Ch. Gerhardt.

(*Comptes rendus mensuels par* Laurent *et* Ch. Gerhardt. *Mai* 1845.)

In einer vor zwei Jahren bekannt gemachten Abhandlung hatte ich gezeigt, dass die Säuren, welche sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Anisöl und Fenchelöl bilden, mit denjenigen, welche man unter denselben Umständen aus dem Dragonöl erhält, identisch seien. Nach meiner Meinung mussten sich die Anisreihe und die Dragonreihe zu einer einzigen vereinigen.

Diese Identität ist durch die neuen Analysen von Laurent bestätigt und führte mich darauf, weiter zu prüfen, ob auch die übrigen Reactionen des Dragonöls mit denen des Anisöls zusammenfielen. Die folgenden Resultate zeigen, dass meine Muthmaassung vollkommen richtig sei.

Die ersten Analysen des Dragonöls sind von Laurent angestellt. Meine neuen Resultate stimmen im Allgemeinen mit jenen überein, zeigen aber zugleich, dass dieses Oel fast ausschliesslich aus einem oxydirten Körper besteht, welcher dieselbe Zusammensetzung und Condensation des Anisöls hat. Derselbe ist nur mit einer höchst geringen Menge eines Kohlenwasserstoffes gemengt, denn wenn man die ersten Portionen der Destillation analysirt, so erhält man nur einen geringen Ueberschuss von Kohlen- und Wasserstoff im Vergleich zur Rechnung und den Resultaten des zuletzt übergehenden Oels.

I. 0,328 des zuletzt übergegangenen Dragonöls gaben:
0,972 Kohlensäure und 0,250 Wasser.

II. 0,348 des zuerst übergegangenen Oels gaben:
1,007 Kohlensäure und 0,262 Wasser.

In Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	80,81	81,25
Wasserstoff	8,46	8,61
Sauerstoff	10,73	10,14
	100,00	100,00.

Folgendes sind die Resultate der Bestimmung der Dampfdichte des zuletzt übergegangenen Oels:

	I.	II.
Lufttemperatur	9°	11°
Luftdruck	755 Mm.	752 Mm.
Dampftemperatur	306°	289°
Inhalt des Ballons	455 Cb.C.	377 Cb.C.
rückständige Luft	19 Cb.C.	8 Cb.C.
Uebergewicht des Ballons	0,853	0,814.

Hieraus ergiebt sich $D = 5,28$ und $5,39$.

Man sieht hieraus, dass das Dragonöl nicht allein dieselbe Zusammensetzung wie das Anisöl, sondern auch, wie es Cahours angegeben hat, dieselbe Dichtigkeit des Dampfes besitzt. Dieser Chemiker zeigte, dass man diese Dichtigkeit bei einer Temperatur höher als 100° bestimmen müsse, um Zahlen zu erhalten, welche nicht zu sehr von der Rechnung abweichen. Die Resultate nähern sich um so mehr der Rechnung, als die Dichtigkeit bei höherer Temperatur bestimmt ist.

Die Rechnung erfordert:

$$\begin{aligned} C_{10} &= 8,280 \\ H_{12} &= 0,828 \\ O &= 1,105 \\ \hline & 10,213 \end{aligned}$$

$$\frac{10,213}{2} = 5,106.$$

Die Formel $C_{10}\,H_{12}\,O = 2$ Vol. Dampf, stellt nach meiner Bemerkung das Aeq. des Anisöls, so wie das des Dragonöls dar.

Kohlenstoff	81,08
Wasserstoff	8,11
Sauerstoff	10,81
	100,00.

Diese Formel giebt vollkommen Rechenschaft über die Umwandlung dieser Oele in Anissäure oder Dragonsäure, $C_8\,H_8\,O_3$. Es geht aus den Versuchen von Laurent hervor, dass sich hierbei Oxalsäure bildet.

Hiernach sind diese beiden Oele nur physische Varietäten von *gleicher Zusammensetzung*. Man weiss, dass Anisöl und Fen-

chelöl in der Kälte fest werden, während das Dragonöl auch noch unter 0° flüssig bleibt. Ausserdem ist auch der Geruch dieser Oele ein wenig verschieden. Aber man kann sie alle beide in drei andere physische Varietäten überführen, wovon die eine unter den gewöhnlichen Umständen und selbst noch bei grosser Kälte flüssig ist, während die beiden andern erst bei einer Temperatur über 100° flüssig werden.

Einwirkung von Schwefelsäure und Chloriden auf das Dragonöl und Anisöl.

Es kommt häufig in der Chemie vor, dass, wenn man einen Körper aus seinen Verbindungen abscheidet, er ganz und gar seine physischen Eigenschaften ändert. Es findet dieses namentlich bei solchen organischen Substanzeu statt, welche leicht von Reagentien angegriffen werden und deren moleculäres Gleichgewicht durch die geringsten Einflüsse gestört wird. Es ist bekannt, dass das Terpentinöl seinen Geruch ändert und viel beständiger wird, wenn man es tropfenweise in concentrirte Schwefelsäure fallen lässt und die entstandene Verbindung durch Wasser zersetzt. Das Oel, welches sich hierdurch abscheidet (*Tereben* nach Deville), hat seine Zusammensetzung und Dichtigkeit nicht geändert, aber es widersteht den Reagentien viel mehr.

Indessen scheint es mir, dass man bei der Betrachtung dieses Oels und vieler anderer chemischer Verbindungen zu weit gegangen ist. Unsere Nomenclatur ist um eine Menge Namen gewachsen, welche oft nur Modificationen eines und desselben Körpers bezeichnen. Oft waren nur leichte Differenzen optischer Eigenschaften, welche man bei Proben verschiedener Bereitung fand, die Ursache, um einen neuen Namen zu schaffen. Wenn immerhin die Kohle und der Diamant für den Physiker verschieden sein mögen, so sind sie es für den Chemiker nicht, um so weniger darf man Substanzen wie das Terpentinöl und das Tereben trennen, welche sich viel näher stehen.

Ich werde keinen neuen Namen für jede einzelne Art der folgenden physisch verschiedenen Arten annehmen. In meinem Werke bezeichne ich sie als Varietäten der Gattung *Anethol*.

Eine dieser Arten ist fest und harzartig. Man erhält sie, wenn man Dragonöl oder Anisöl mit concentrirter Schwefelsäure oder Chloriden verbindet und diese dann durch Wasser zersetzt.

Das Oel scheidet sich nicht wieder flüssig ab, sondern in käsigen Flocken, welche bereits unter dem Namen *Anisoïn* beschrieben sind. Wenn man sie, statt durch Wasser, durch Hitze zersetzt, so erhält man eine neue flüssige Varietät und Krystalle einer festen und ohne Zersetzung flüchtigen. Ich werde diese drei Varietäten mit den Buchstaben *d*, *e*, *f* bezeichnen, indem die Buchstaben *a*, *b*, *c* bereits für die drei Oele: Anisöl, Fenchelöl und Dragonöl angewandt sind.

Harzartige Varietät d.

Wenn man Zinnchlorid auf Anisöl giesst, so wird es augenblicklich dick und giebt eine rothe salbenartige Masse, in welcher man Krystallnadeln wahrnimmt. Diese Verbindung wird durch Wasser, Weingeist, Aether und Holzgeist zerstört. Man verdünnt sie mit Wasser, wodurch Flocken gefällt werden, welche man in siedendem Aether auflöst.

Beim Abdampfen bleibt eine gelbe harzartige, völlig durchsichtige, oder auch wohl warzenartige und so fein krystallisirte Masse zurück, dass man sie nur unter dem Mikroskope erkennt.

Fügt man Weingeist zu der ätherischen Lösung, so schlägt sich derselbe Körper in käsigen Flocken nieder.

Man kann ihn auch mit Antimonchlorid darstellen. Zu dem Ende behandelt man dieses Oel mit dem Chloride, bis es eine rothe Farbe angenommen hat. Darauf kocht man die Masse einige Minuten lang mit Wasser, wodurch sie weiss wird und sich absetzt. Man sammelt diesen Absatz auf einem Filter, und nach völligem Auswaschen presst man ihn zwischen Fliesspapier; sie stellt dann eine gelbe Masse dar, die man in Fäden ausziehen kann. Man löst sie in ein wenig Aether und schlägt sie daraus durch schwachen Weingeist nieder.

Dieselbe Substanz hat Cahours durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Anisöl erhalten.

Ich habe gefunden, dass das Dragonöl genau dieselbe Substanz liefert. Ich breitete das Oel auf einer grossen Schale aus und liess tropfenweise Schwefelsäure hineinfallen. Die Verbindung geht sogleich und unter Erwärmung der Masse vor sich. Wenn man vorsichtig arbeitet, so geht das Ganze in eine brüchige und harte Masse zusammen, welche man mit heissem Wasser auswäscht. Dieses hinterlässt eine gelbe harzige Masse und nimmt

hwefelsäure nebst einer geringen Menge einer gepaarten Säure f. Die geringe Menge des Kohlenwasserstoffes, welchen das agonöl enthält, hindert dabei nicht; grösstentheils verflüchtigt ch derselbe beim Kochen mit Wasser.

Diese Reaction kann zugleich dazu dienen, das Dragonöl auf erfälschung, z. B. mit Terpentinöl, zu prüfen.

Man muss einen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeiden, eil dadurch der harzartige Körper aufgelöst wird.

Die folgenden Analysen wurden vor mehreren Jahren von der arietät *d* gemacht.

I. 0,222 gaben:
0,650 Kohlensäure und
0,166 Wasser.

II. 0,276 gaben:
0,805 Kohlensäure und
0,207 Wasser.

III. 0,227 gaben:
0,665 Kohlensäure und
0,165 Wasser.

Diese vor 6 Jahren angestellten Analysen waren nicht mit uerstoff angestellt und nach dem Kohlenstoffatom = 76,4 be- chnet:

C =	80,8	80,7	80,8
H =	8,3	8,3	8,1
O =	10,9	11,0	11,1
	100,0	100,0	100,0.

Diese Resultate stimmen genau mit denen, welche Cahours r denselben Körper, durch Schwefelsäure erhalten, gefunden hat.

Es ist vielleicht zweckmässiger, Chloride zur Darstellung anwenden, um diesen Körper rein zu erhalten, da sich die Schwelsäure sehr schwer auswäscht.

Es scheint indessen, dass dieser Körper nicht mehr dasselbe equivalent hat wie das Anisöl oder Dragonöl. Sein Molecül ist elleicht verdoppelt oder verdreifacht, so wie z. B. in den Verltnissen des Bittermandelöls zum Benzoïn. Wenigstens kann an diese Substanz nicht destilliren, ohne nicht zugleich zwei

oder drei isomere Varietäten, welche sich nur physisch unterscheiden, zu erzeugen.

Wenn diese Substanz unrein ist, so verwandelt sie sich fast ganz in einen öligen Körper *e*.

Bei grösserer Reinheit erhält man bei der Destillation Krystalle eines andern isomeren Körpers *f*.

Flüssige Varietät e.

Das Anisöl und Dragonöl können beide in eine und dieselbe isomere Substanz verwandelt werden. Diese verhält sich zu jenen beiden Oelen wie das Tereben zum Terpentinöl und Citronenöl.

Man stellt sie auf folgende Weise dar. Man lässt Zinnchlorid in einer Retorte schmelzen, durch deren Tubulus man mittelst eines ausgezogenen Glasrohres das Oel, welches man modificiren will, tropfenweise hineinfallen lässt. Dieses verbindet sich dann mit dem Chloride und wird roth. Bei zu starkem Erhitzen wird die Verbindung zerstört und es geht ein Oel über, welches zugleich Krystalle der Modification *f* enthält.

Rectificirt man das Uebergegangene wiederholt mit Zinnchlorid, so geht Alles wieder in die Modification *e* zurück, aber man erhält dabei viel Kohle. Beim Anisöl erhält man fast nur Krystalle von *f*, beim Dragonöl waltet die Modification *e* vor.

Dasselbe Oel bildet sich bei der trocknen Destillation der Modification *d*.

Auf die eine oder andere Art erhalten, ist es farblos und klar, sein Geruch erinnert an Anis, ist aber zugleich etwas weinartig. Seine Dichtigkeit im flüssigen Zustande ist 0,954 bei 25°, es kocht constant bei 206°.

I. 0,329 gaben 0,9725 Kohlensäure und 0,246 Wasser.
II. 0,350 gaben 1,0325 Kohlensäure und 0,262 Wasser.

In Procenten:

	I.	II.
C =	80,6	80,5
H =	8,3	8,3
O =	11,1	11,1
	100,0	100,0.

Bestimmung der Dampfdichte.

	I.	II.
Lufttemperatur	25,3°	25°
Luftdruck	761 Mm.	761 Mm.
Dampftemperatur	297°	247°
Uebergewicht des Ballons	0,745	1,004
Inhalt des Ballons	332 Cb.C.	357 Cb.C.
rückständige Luft	7 Cb.C.	0 Cb.C.

Die erste Bestimmung giebt $D = 5,35$, die zweite, bei einer um 50° niederern Temperatur angestellt, giebt $D = 5,75$.

Man sieht, dass sich diese Substanz hierin verhält wie das dampfförmige Anisöl und Dragonöl. Die gefundene Dichte fällt um so genauer mit der berechneten zusammen, je mehr die Temperatur, wobei sie bestimmt wurde, vom Siedepunct der Substanz entfernt ist.

Am meisten unterscheidet sich diese Substanz von den übrigen Modificationen durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. Wenn man sie damit mischt, so nimmt sie unmittelbar eine schön carminrothe Farbe an. Lässt man diese Masse in einer verstopften Flasche stehen, so wird sie durchaus gleichartig und nimmt die Consistenz der Melasse an. Giesst man Wasser dazu, so verschwindet die rothe Farbe, die Flüssigkeit wird milchig, es schlägt sich aber kein fester Körper daraus nieder. Wendet man gleiche Theile Oel und Schwefelsäure an, so bleibt Alles gelöst und die Auflösung enthält eine gepaarte Säure, welche ich *Sulphanethinsäure* nenne.

Krystallisirte Varietät f.

Bei der Destillation der harzartigen Varietät *d* geht ausser dem Oele *e* eine kleine Quantität von Krystallen über, welche sich schon im Halse der Retorte absetzen. Man erhält sie in grosser Menge, wenn man das Oel einmal über Zinnchlorid destillirt. Man sammelt sie auf einem Filter und wäscht dieses mit Weingeist aus, welcher alle öligen Theile aufnimmt.

Diese Krystalle schmelzen bei der Temperatur des Wasserbades noch nicht. Bei höherer Temperatur gehen sie farblos über und setzen sich im Retortenhalse wiederum in Krystallen an, nach dem Schmelzen erstarren sie zu einer strahlig warzigen Masse.

Die folgenden Analysen zeigen, dass auch diese Substanz nur eine isomere Modification der vorigen ist.

I. 0,401 gaben 1,185 Kohlensäure und 0,295 Wasser.

II. 0,302 gaben 0,890 Kohlensäure und 0,220 Wasser.

In Procenten:

	I.	II.
C =	80,5	80,4
H =	8,2	8,1
O =	11,3	11,5
	100,0	100,0.

Es ist in der That merkwürdig, mit welcher Leichtigkeit sich das System $C_{10}H_{12}O$ in seinem Moleculärzustande ändert; bald bildet es eine feste, bald eine flüssige Substanz. Je nach den Umständen hat sie den Geruch vom Anis, Fenchel oder Dragon, oder sie ist in den beiden zuletzt beschriebenen Modificationen geruchlos. Ich glaube nicht, dass sie darum verschiedene eigenthümliche Substanzen sind, sie sind vielleicht nur verdoppelte Aequivalente irgend einer dieser Modificationen.

Dasselbe System $C_{10}H_{12}O$ zeigt sich in der Gattung Cuminol, welches im Kümmelöl enthalten ist. Bekanntlich entwickelt das Cuminol mit schmelzendem Kalihydrat Wasserstoffgas und verwandelt sich in Cuminsäure. Die verschiedenen Varietäten des Anethols thun dieses nicht. Die folgenden Versuche zeigen aber, dass, wenn die Varietäten des Anethols sich auch nicht in Cuminsäure, doch in eine damit isomere Säure unter Umständen umwandeln lassen.

Einwirkung von Kali auf die Varietäten des Anethols.

Wenn man Anisöl, Fenchelöl oder Dragonöl mit Kalikalk im Oelbade erhitzt, so geht Alles fast unverändert über. Eben so verhält es sich mit der Varietät *e*. Man erreicht seinen Zweck besser, wenn man das Gemenge in einem vor der Lampe zugeblasenen Rohre der Hitze aussetzt. Wenn man es einige Stunden lang bei 280—300° erhält, so wird die Masse sehr wohl angegriffen, der Versuch ist indessen nicht ohne Gefahr, denn es entwickelt sich ein Gas, wovon ich glaube, dass es Wasserstoffgas ist. Wenn man das Rohr nach dem Erkalten der Masse zerbricht, so hört man stets eine sehr starke Explosion, was nicht geschehen

önnte, wenn das Alkali einfacherweise auf den Körper $C_{10} H_{12} O$ inwirkte. Durch die Zerschmetterung der Röhren, welche häufig ierbei eintrat, verlor ich viel Substanz und behielt nicht genug, m eine zur Untersuchung hinreichende Menge zu gewinnen.

Wenn man das so erhaltene Product in Wasser auflöst und läure darauf giesst, so schlagen sich weisse oder gelbliche krytallinische Flocken nieder. Löst man sie in heissem Wasser, o scheiden sie sich daraus beim Erkalten in schönen Krystallen us. Diese Krystalle schmelzen schon bei 96°. Erhält man sie m Wasserbade in Fluss und hält man einen Trichter über die gechmolzene Masse, so setzen sich die aufsteigenden sauren Dämpfe n spiegelnden, sehr dünnen Krystallschuppen an. Eine Analyse ab mir den Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss der minsäure; sie bedarf aber der Wiederholung.

Die beiden flüssigen Modificationen *d* und *f* werden bei 300° ei der gewöhnlichen Behandlung mit Kalikalk angegriffen. Es ntwickelt sich Wasserstoff und das Product giebt mit Salzsäure elbe Flocken, welche sich zu einer braunen harzigen Masse vereinigen.

Sulphanethinsäure.

Ich habe schon oben bemerkt, dass die flüssige Varietät *e* sich in concentrirter Schwefelsäure auflöst und eine gepaarte Säure liefert. Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Die Auflösung dieses Salzes schmeckt ausnehmend bitter.

Man erhält dieses Salz nicht krystallisirt, es trocknet zu einer gummiartigen gelblichen Masse aus, welche durchaus kein krystallinisches Gefüge hat. Es löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Weingeist.

I. 0,513 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,725 Kohlensäure und 0,210 Wasser.

II. 0,521 gaben 0,181 schwefelsauren Baryt.

III. 1,029 einer andern Bereitung gaben 0,364 eines ein wenig grau gefärbten schwefelsauren Baryts.

Hieraus erhält man für die procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	38,4
Wasserstoff	4,3
schwefelsauren *Baryt*	34,7 und 35,3.

Die Formel $C_{10}(H_{11}Ba)SO_4+HO$ erfordert: Kohlenstoff 38,3, Wasserstoff 4,1, schwefelsauren Baryt 34,6.

Die Auflösung des sulphanethsauren Baryts fällt die salpetersauren Salze des Silbers, des Bleies und des Kalkes nicht, zeigt aber ein charakteristisches Verhalten zu den Eisenoxydsalzen. Vollkommen neutral färbt sie sich damit wie Tinte und bildet einen geringen braunen Niederschlag. Ein Tropfen Ammoniak oder Salzsäure hebt diese violette Färbung auf.

Das sulphanethsaure Bleioxyd erhält man amorph, vom Ansehen des arabischen Gummi's; es ist sehr leicht in Wasser auflöslich.

Bei der trocknen Destillation verkohlen sich die sulphanethsauren Salze; sie liefern ein Oel, welches nichts Anderes ist als die Varietät *e* des Anethols, welche oben bereits beschrieben ist.

Aus dieser Abhandlung ergiebt sich:

1) Das Dragonöl ist nur physisch, nicht chemisch von dem Anisöl und dem Fenchelöl verschieden. Es hat dieselbe Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$ und dasselbe chemische Verhalten.

2) Wenn man diese Oele mit Schwefelsäure oder gewissen Chloriden verbindet, so erhält man, nach dem Abscheiden aus denselben, isomere Substanzen, von denen die eine flüssig ist und die andern beiden fest sind.

3) Diese flüssige Modification verhält sich zu den Oelen wie das Tereben zum Terpentinöl und Citronenöl, es hat denselben Siedepunct, dieselbe Dichte und dieselbe Zusammensetzung, nur mehr Beständigkeit.

4) Diese flüssige Verbindung giebt mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure, deren Salze einbasisch sind und durch folgende Formel: $C_{10}(H_{11}Ba)SO_4$ ausgedrückt werden.

LIX.
Ueber das Chloranilamid.

Von

Laurent.

(*Revue scientifique*, *No.* 58. *Octbr.* 1844.)

In dem vorliegenden Auszuge ist aus der Originalabhandlung ur das Thatsächliche über das Chloranilamid nebst der in der Inleitung derselben gegebenen Entwickelung der Ansicht Lau-ent's über die Constitution der Ammoniaksalze, Amide, Chlor-mide u. s. w., aufgenommen.

1) Wenn man Ammoniak auf oxydirte Fluor- oder Chlorver-indungen einwirken lässt, so erhält man eine Menge von Ver-indungen, welche auf den ersten Anblick keine Analogie unter inander zu haben scheinen, und deren Natur, je nachdem man as Ammoniak in wasserfreiem oder wasserhaltigem Zustande oder ı Weingeist aufgelöst anwendet, verschieden ist. Mit den was-erhaltigen Säuren erhält man die gewöhnlichen Ammoniaksalze. lit den wasserfreien Säuren, Chloriden und Bromiden bildet das mmoniak Verbindungen, welche mitunter von einer Elimination es Wassers begleitet sind. Der grösste Theil dieser Salze cheint sich mit Ammoniak zu verbinden wie mit Wasser. In inigen Fällen bilden sich Zusammensetzungen anderer Art, dahin ehören die Salze von Gros und Reiset. Mit einigen Oxyden nd Chloriden bilden sich einige Arten von Amiden.

Neutrale organische Körper erleiden eine Menge verschie-ener Modificationen. Bald absorbiren sie einfacherweise das ımmoniak, bald absorbiren sie es unter Ausscheidung von Wasser.)ie Proportion desselben ist so, dass man in gewissen Fällen die adurch entstandene neue Verbindung betrachten kann, als ent-ielte sie den Rest der Elemente des Ammoniaks in dem Zustande on $N_2 H_4$, in andern Fällen in dem Zustande von $N_2 H_2$, oder N_2 ›der $N\frac{4}{3}$ oder Vielfacher davon.

Ich habe schon in einem frühern Hefte dieses Journals die Theorie dieser Verbindungen angegeben. Diese Theorie schien u ungewöhnlich, um einer Betrachtung würdig zu sein. Sie hatte erner, als ich sie herausgab, keinen einzigen positiven Beweis zu hren Gunsten; nichtsdestoweniger scheute ich mich nicht, sie be-

kannt zu machen, weil sie eine Menge von Verbindungen, welche sich bis dahin schlecht definiren und erklären liessen und deren Verbindungen der Stein des Anstosses aller chemischen Theorien waren, in die Classe der gewöhnlichen Salze einreihete. Es möge genügen, das Sulphammon, das Carbammon, das Sulphmethan, das Urethylan, die Oxaminsäure, das Knallgold u. s. w. anzuführen.

Man hat vorzugsweise zwei Theorien angenommen. Nach der einen hat man das Sulphammon als schwefelsaures Ammoniak betrachtet, das Phosphorchloridammoniak als eine einfache Verbindung von Phosphorchlorid und Ammoniak.

Nach der andern hat man vorausgesetzt, dass das Ammoniak und die Säuren sich gegenseitig zersetzten, und dass dadurch ein Amid und Wasser entstehe, welches Wasser mit diesem Amid in Verbindung bleibe. Das Sulphammon ist nach dieser Hypothese $SO_2 (N_2 H_4) + H_2 O$. Diese Theorien stimmen in keiner Form mit den Thatsachen überein. Sie gestatten uns nicht, die Reactionen und Verbindungen des Ammoniaks vorauszusehen und zu verstehen.

Ehe ich weiter gehe, will ich eine Definition der wasserfreien und wasserhaltigen Säuren geben.

Ich betrachte die wasserfreien Säuren nicht als Säuren. Ich bezeichne sie mit Gerhardt mit dem Namen der *Anhydride*. Es ist sehr schwer, eine gute Definition davon zu geben. Man könnte im Allgemeinen sagen, dass es Verbindungen seien, welche sich ohne Elimination von Wasser mit Metalloxyden zu Salzen verbinden können; aber die Anhydride geben nicht immer dieselben Salze, welche man erhält, wenn man die Metalloxyde mit den wasserhaltigen Säuren behandelt, und mitunter findet dabei Wasserverlust oder Wasseraufnahme statt. So verbindet sich die wasserfreie Milchsäure mit den Oxyden unter Aufnahme von einem Atom Wasser.

Das Isatinanhydrid zersetzt das Kali mit Elimination von Wasser und bildet das Kaliumisatid. In andern Fällen verbindet es sich mit dem Metalloxyd, indem es ein Atom Wasser aufnimmt, um ein Isatat zu bilden.

Die wasserfreie Camphersäure, Phtalsäure u. s. w. geben mit Ammoniumoxyd Salze, welche von denjenigen der Camphersäure und Phtalsäure ganz und gar verschieden sind.

Die Definition der wasserhaltigen Säuren, die ich einfacherweise Säuren nenne, ist vielleicht leichter.

Eine Säure ist eine Wasserstoffverbindung, welche im Stande ist, ein oder zwei Aeq. Wasserstoff gegen ein oder zwei Aeq. eines Metalles oder Ammoniums auszutauschen, um ein Salz zu bilden.

Wenn man sich darauf beschränkt, Säuren solche Verbindungen zu nennen, welche fähig sind, Wasserstoff gegen sein Aequivalent eines Metalles auszutauschen, so müsste man das Chlorammonium auch unter die Säuren einreihen, da es seinen Wasserstoff gegen Kupfer oder Platin austauschen und auf diese Weise das Cuprammonium und Platinammonium bilden kann; ferner den Cumylwasserstoff, welcher seinen Wasserstoff gegen Kalium austauschen kann; eben so verhält es sich mit Alkohol und Aldehyd.

Einige Körper, so wie z. B. das Aldehyd, stehen auf der Grenze zwischen Säuren und neutralen Körpern.

Um diese Definitionen festzustellen, mache ich die folgenden Bedingungen.

No. 1. In allen Fällen, wo man ein Anhydrid mit Ammoniak zusammenbringt, verbinden sich wenigstens zwei Aequivalente Ammoniak mit dem Anhydrid.

No. 2. Das eine von diesen Ammoniakäquivalenten spielt dieselbe Rolle wie das Wasser, das heisst: das erste Ammoniakäquivalent bildet zuerst mit dem Anhydrid eine Verbindung, die den Säuren analog ist, welche ich *Amidsäuren*, *Chloramidsäuren*, *Fluoramidsäuren* u. s. w. nenne.

No. 3. Das zweite Aeq. des Ammoniaks verbindet sich mit der Amidsäure wie mit den gewöhnlichen Säuren, um ein Ammoniaksalz zu bilden.

No. 4. Wenn ein Anhydrid mehr als zwei Aequivalente Ammoniak aufnimmt, vorausgesetzt, dass dasselbe nicht mehrbasisch sei, so spielt der Ueberschuss des Ammoniaks die Rolle des Krystallwassers in den Salzen.

No. 5. Es können sich 2, 3, 4, 6 u. s. w. Aeq. des Anhydrids in eine einzige Gruppe vereinigen, welche sich nun zu Ammoniak wie ein einziges Aeq. des Anhydrids verhält.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht dieser Theorie. Es stellt dabei RO_3 und RCl_3 ein Anhydrid und ein Chlorid und HAd Ammoniak und Am Ammonium dar.

Verbindung mit dem ersten Aequivalent Wasser oder Ammoniak.

Anhydrid $RO_3 + HO = RH + O_4$ wasserhaltige Säuren.

— $RO_3 + HAd = RH + \left.\begin{matrix}O_3\\Ad\end{matrix}\right\}$ Amidsäure.

Chlorid $RCl_3 + HAd = RH + \left.\begin{matrix}Cl_3\\Ad\end{matrix}\right\}$ Chloramidsäure.

Verbindung mit dem zweiten Aequivalent Ammoniak.

Wasserhaltige Säure $RH, O_4 + NH_3 = RAm + O_4$ gewöhnliche Ammoniaksalze.

Amidsäure $RH, \begin{matrix}O_3\\Ad\end{matrix} + NH_3 = RAm + \left.\begin{matrix}O_3\\Ad\end{matrix}\right\}$ Amidammoniaksalze.

Chloramidsäure $RH, \begin{matrix}Cl_3\\Ad\end{matrix} + NH_3 = RAm + \left.\begin{matrix}Cl_3\\Ad\end{matrix}\right\}$ Chloramidammoniaksalze.

Verbindungen mit einer grössern Anzahl von Aequivalenten Wasser oder Ammoniak.

Gewöhnliche Salze $RAm, O_4 + xHO$ gewöhnliche wasserhaltige Salze.

— — $RAm, O_4 + xHAd$ gewöhnliche Anhydratsalze.

Amidsalz $RAm, \begin{matrix}O_3\\Ad\end{matrix} + xHAd$ Anhydratamidsalz.

Chloramidsalz $RAm, \begin{matrix}Cl_3\\Ad\end{matrix} + xHAd =$ Anhydratchloramidsalz.

Wenn diese Theorie richtig ist, so muss man:

1) einige der Amidsäuren oder Chloramidsäuren isoliren können;

2) einige dieser Säuren mit andern Basen als Ammoniak verbinden können;

3) zeigen, dass in den Verbindungen mit zwei Aeq. Ammoniak das eine sich in dem Zustande von Ammonium und das andere in Form von Amid befinde.

Chloranilreihe.

Um die Richtigkeit meiner Hypothese zu prüfen, fasste ich die interessanten Verbindungen des Chloranils, welche Erdmann entdeckte, in's Auge.

Chloranil.

Ich habe dieses nach der Methode von Hofmann dargestellt. Eine hinreichend grosse Menge Salzsäure wurde zum Sieden erhitzt und Isatin hineingeworfen, darauf fügte ich allmählig Krystalle von chlorsaurem Kali hinzu.

Das Isatin verwandelt sich in eine weiche Materie, die zum Theil in Schuppen krystallisirt. Nachdem ich sie mit Wasser gewaschen hatte, goss ich ein wenig Aether darauf, brachte sie auf ein Filter und wusch mit Weingeist. Das auf diese Weise erhaltene Chloranil ist nicht ganz rein. Um es zur Analyse anzuwenden, muss man es in Weingeist lösen oder sublimiren. In beiden Fällen erhält man beim Erkalten gelbe Flittern.

0,300 gaben:
0,325 Kohlensäure,
0,002 Wasser.

In Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_6 = 450$	29,3	29,50
$Cl_4 = 885$		
$O_2 = 200$		
1535.		
Wasserstoff		0,07.

Diese Resultate stimmen mit denen von Erdmann überein.

Chloranilam.

Um diese Verbindung darzustellen, habe ich die Methode von Erdmann befolgt.

0,400 gaben 0,500 Kohlensäure und 0,020 Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel von Erdmann:

	Berechnet.	Gefunden.
$C_6 = 450,0$	34,5	34,0
$H_3 = 18,7$	1,4	1,5
$N = 87,5$		
$Cl_2 = 442,5$		
$O_3 = 300,0$		
1298,7.		

Silbersalz.

Giesst man Chloranilammon oder Chloranilam in salpetersaures Silber, so erhält man nach Erdmann einen Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	21,5
Chlor	21,1
Wasserstoff	0,6
Silberoxyd	36,7
Sauerstoff	20,1
	100,0.

Erdmann leitet hieraus folgende beide Formeln ab:

1) $C_{18}\ Cl_3\ H_2\ O_4 + Ag\ O$.

2) $C_{24}\ Cl_4\ O_6 + Ag\ O$.

Ich glaubte, dass diese Zusammensetzung Stickstoff enthalten müsse und sich darstellen liesse durch Chloranilam (C_{12}) — 1 Aeq. Wasserstoff + 1 Aeq. Silber.

Meine Analysen gaben folgende Resultate:

0,600 gaben 0,480 Kohlensäure und 0,034 Wasser.

0,500 gaben 21 Cubikcentimeter Stickstoff bei 0,764 und 15°.

Andererseits erhielt Erdmann 21,1 Proc. Chlor und 36,7 Proc. Silberoxyd.

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 22,7	21,80
Cl_4	= 22,4	21,10
O_5	= 13,0	14,98
H_4	= 0,6	0,62
N_2	= 4,5	4,80
AgO	= 36,8	36,70
	100,0	100,00.

Zur Controle dieser Analyse bot sich ein besonderes Mittel dar, die Wiedererzeugung des Chloranilams aus dem Silbersalze; ich übergoss das Silbersalz mit Salzsäure, erhielt Chlorsilber, und aus der filtrirten und abgedampften Flüssigkeit Krystalle von Chloranilam.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass das Chloranilammon ein Ammoniaksalz ist, dessen Säure das Chloranilam darstellt.

Auch erhielt ich unmittelbar Chloranilammon, als ich Chloranilam und Ammoniak zusammenbrachte.

Chloranilamid.

Diesen schönen Körper erhielt ich, als ich Chloranil in weingeistiger Lösung mit Ammoniak behandelte. Das Gemenge dieser beiden Körper wurde beim Erwärmen rothbraun, ein Theil des Chloranils löste sich auf, während ein anderer als ein rothbrauner Niederschlag zurückblieb. Die Auflösung enthielt Chloranilammon und noch einen anderen Stoff, den ich nicht weiter studirt habe. Der Niederschlag war unreines Chloranilamid, das auf folgende Weise gereinigt wurde.

Man wäscht es zuerst mit Weingeist, löst es darauf in demselben durch Zusatz einer geringen Menge Kali unter vorsichtigem Erwärmen. Sobald Alles gelöst ist, filtrirt man, wenn es nöthig ist, und sättigt noch heiss mit einer Säure; es bildet sich sogleich ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag, welcher um so schöner ausfällt, je mehr Weingeist und je heisser derselbe angewandt wurde. Indessen darf man nicht zu lange und zu stark erhitzen, weil das Kali das Chloranilamid zerstört. Hierauf wäscht man es aus und trocknet es.

Gewiss wird man eine grössere Menge von diesem Körper erhalten, wenn man absoluten Weingeist auf Chloranil giesst und einen Strom Ammoniak hindurchgehen lässt.

Das Chloranilamid stellt ein nadelig-krystallinisches Pulver von dunkelcarminrother Farbe dar und fast metallischem Reflex. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Wenn man es vorsichtig auf einem Glasplättchen erhitzt, so sublimirt sich ein Büschel von Krystallen auf einer geringen verkohlten Unterlage. Wässrige und weingeistige Salzsäure wirken nicht darauf ein. Gewöhnliche Schwefelsäure löst es unter violettrother Färbung, durch einen mässigen Wasserzusatz färbt sich die Auflösung blau, durch mehr Wasser wird die Farbe wieder weinroth und giebt dann einen Niederschlag von Chloranilamid. Ammoniak löst es nicht. Kali und Weingeist lösen es mit violettrother Farbe, Säuren schlagen das unveränderte Amid daraus nieder. Mit kochender Kalilauge entwickelt es Ammoniak und beim Erkalten setzten sich Krystalle von chloranilsaurem Kali daraus ab.

0,279 gaben 0,355 Kohlensäure und 0,047 Wasser.

0,300 gaben nach dem Glühen mit Kalk und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,414 Chlorsilber.

0,200 gaben 24 Cb.C. Stickstoff bei 0,765 Mm. und 14°.

In Procenten:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{24}	= 900	34,82	35,20
H_8	= 50	1,93	1,90
O_4	= 400	15,48	15,90
Cl_4	= 885	34,24	34,00
N_4	= 350	13,53	13,40
	2585	100,00	100,00.

Die Bildung und Metamorphose dieses Körpers ist aus folgender Gleichung leicht einzusehen:

$$C_{12}\,Cl_8\,O_4 + 4\,H_6\,N_2 = C_{12}\,H_8\,O_4\,Cl_4\,N_4 + 2(Cl_2\,H_8\,N_2).$$

Zersetzung durch Kali:

$$C_{12}\,H_8\,O_4\,Cl_4\,N_4 + 2\,KO + H_4\,O_2 = C_{12}\,O_8\,Cl_4\,K_2 + H_{12}\,N_4.$$

LX.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Zimmtsäure und Benzoësäure.

Von

J. Stenhouse.

(*Philosoph. Magazine Journ. Vol. XXVII. No. 178.*)

In einer kleinen Abhandlung „über die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Zimmtsäure,“ welche Bd. XXVI. S. 136 dieses Journals bekannt gemacht wurde, habe ich beiläufig bemerkt, dass Zimmtsäure, wenn man sie mit unterchlorigsaurem Kalk behandelt, in Benzoësäure und ein Oel verwandelt wird, welches nicht Bittermandelöl ist, da es einen anderen Geschmack und Geruch hat, welcher mehr aromatisch ist. Die höchst geringe Quantität dieses Oeles, die ich jener Zeit erhielt, verhinderte mich dasselbe näher zu untersuchen. Da mir ferner Zweifel aufstiessen, ob *jene Säure*, die ich bei der Zersetzung der Zimmtsäure erhielt,

auch wirklich Benzoësäure sei, so unternahm ich diese Untersuchung vor 6 Monaten von Neuem. Während ich damit beschäftigt war, fand ich in einer Abhandlung von Hofmann über das Chloranil von vorigem Decbr. die Worte: „Weder Phloridzin, Phloretin, Cumarin, noch Zimmtsäure können in Chloranil verwandelt werden. Die ersten drei geben bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure gelbe harzige Körper, die in Wasser unlöslich, in Weingeist hingegen auflöslich sind, während die letztere in ein farbloses Oel verwandelt wird, auf welches ich in der Folge zurückkommen werde.“

Beim Durchlesen dieser Zeilen kam ich auf die Vermuthung, dass dasselbe Oel, welches ich so eben erwähnt habe, von Hofmann durch eine andere Reaction erhalten sei. Ich wiederholte seinen Versuch und überzeugte mich, dass der ölige Körper, den man durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk und von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Zimmtsäure erhält, derselbe sei. Ich bemerke noch, dass die Zimmtsäure, mit welcher ich arbeitete, aus Storax folgendermaassen dargestellt war. Der Storax wurde ein paar Tage lang mit einer stark alkalischen Lauge gekocht. Diese wurde nach dem Erkalten mit vielem Wasser verdünnt, wodurch ein grosser Theil des Harzes, welches aufgelöst ist, gefällt wird, und darauf mit Salzsäure zersetzt. Die Zimmtsäure wird auf diese Weise sehr unrein und mit viel Harz gemischt gefällt.

Wenn man die Lauge noch heiss fällt, so schmilzt diese harzige Masse und hüllt dabei eine grosse Menge von Zimmtsäure ein, die nicht leicht davon befreit werden kann. Die Säure wurde nun durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Harz des Storaxes, welches bei der ersten Behandlung unzersetzt geblieben war, wurde von Neuem mit Alkali digerirt, bis dieses keine Zimmtsäure daraus weiter aufnahm. Man stellt die Zimmtsäure gewöhnlich durch Behandeln von Perubalsam mit weingeistiger Kalilösung dar. Perubalsam ist nur schwierig zu zersetzen und liefert bei weitem nicht so viel von der Säure, ist auch mehr als zweimal so theuer als der Storax, so dass die vorige Methode wohl die billigste ist, diese Säure darzustellen.

Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Zimmtsäure.

Wenn man eine Quantität Zimmtsäure in einer gesättigten Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk auflöst und diese Flüssigkeit

der Destillation unterwirft, so entsteht ein heftiges Aufbrausen durch Kohlensäure, und es sammelt sich in der Vorlage ein saures Wasser und ein Oel. Dieses Oel ist schwerer als Wasser und hat einen sehr gewürzhaften und eigenthümlichen Geruch, fast wie Bittermandeln und *Spiraea ulmaria.* Sein Geschmack ist scharf und dem von Kressensamen ähnlich. Dieses Oel wurde nun gewaschen und über Chlorcalcium und Aetzkalk getrocknet; es reagirte nach dieser Behandlung alkalisch und wurde dann vorsichtig destillirt. Das zuerst Uebergehende war farblos und neutral, das Folgende wurde mehr und mehr sauer, und der letzte Rest war sehr sauer und von gelber Farbe.

Bei mehrfacher Wiederholung wurden dieselben Resultate erhalten, es verhält sich dieses Oel hierin dem Chlorbenzin ähnlich, das man ebenfalls nicht ohne mehr oder weniger fortgeschrittene Zersetzung destilliren kann. Da das Oel über Chlorcalcium nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte, so wurde eine Quantität desselben mit Wasser destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen vollkommen farblos und neutral über und wurde dann im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen entzündet es sich leicht, verbrennt mit grünlicher Flamme und entwickelt dabei salzsaure Dämpfe. Bei Behandlung mit Kali zersetzt es sich und bildet Chlorkalium. Conc. Salpetersäure greift das Oel stark an und bildet eine leicht krystallisirbare, stickstoffhaltige Säure, welche leicht in Wasser und in Weingeist löslich ist. Sie bildet mit den Alkalien lösliche Salze, welche in Silber- und Kalksalzen keinen Niederschlag geben. Aus zahlreichen, mit Substanzen verschiedener Darstellung angestellten Analysen scheint hervorzugehen, dass dieses Oel ein Kohlenwasserstoff ist, welcher variable Aeq. Chlor enthält. Das Atomgewicht konnte bei den indifferenten Eigenschaften dieses Körpers nicht direct bestimmt werden, das Verhalten zu Salpetersäure giebt indessen einigen Aufschluss darüber. Ich bin mit der Untersuchung dieses Körpers noch beschäftigt und werde die Resultate binnen Kurzem mittheilen. Das chlorhaltige Oel bildet sich ferner, wenn man Zimmtsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure kocht, oder wenn man einen Strom von Chlor durch eine Lösung von Zimmtsäure leitet. Die Production dieses Oels ist ein vorzügliches Erkennungsmittel für Zimmtsäure.

*Bei Behand*lung von Salicin oder Phloridzin mit unterchlorig-

saurem Kalk erhält man kohlensauren Kalk und harzige Kalkverbindungen, aber weder Chloranil noch sonst einen öligen oder krystallinischen Körper.

Die Mischung von Zimmtsäure und unterchlorigsaurem Kalk wurde, als sie nicht mehr wesentlich Oel lieferte, mit Chlorkalk so lange gekocht, bis alles Oel verschwunden war. Es bildete sich in der Flüssigkeit allmählig ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk und einer harzigen, an Kalk gebundenen Materie, nach dessen Trennung sie ein Kalksalz einer krystallisirten Säure aufgelöst enthielt. Dieses Kalksalz ist nicht krystallisirbar, es trocknet beim Abdampfen zu einer durchsichtigen Haut ein. Das Salz wurde durch Salzsäure zersetzt und so lange digerirt, bis alles Chlor ausgetrieben war. Beim Erkalten der Flüssigkeit schlug sich die Säure in weissen Flocken nieder, welche mit Wasser gewaschen wurden. Diese Säure löst sich in heissem Wasser, in kaltem wenig; hat man weniger heisses Wasser angewandt, als zur Lösung nöthig war, so schmilzt die Säure zu einem Oel; sie unterscheidet sich dadurch von der Benzoësäure und gleicht darin der Zimmtsäure. Sie ist auch schwerer löslich als Benzoësäure, aber es bleibt dennoch ziemlich viel in der Mutterlauge gelöst. Die Säure löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Wasser fällt sie aus ihrer Lösung in Weingeist. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man sie in feinen Nadeln, welche sich sternförmig kreuzen, krystallisirt. Die reine Säure ist geruchlos, im unreineren Zustande riecht sie naphtalinähnlich, sie schmeckt scharf und bitter und reizt den Schlund wie Benzoësäure. Wenn man sie vorsichtig erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt wie die Benzoësäure in Krystallen, bei höherer Temperatur fängt sie Feuer und verbrennt mit grünlicher Flamme und starkem Rauch. Diese Säure enthält Chlor; sie fällt nur, wenn sie an Basen gebunden ist, Silberlösung, im freien Zustande nicht; essigsaures Blei fällt sie ebenfalls nicht, dagegen erhält man mit basisch-essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag. Der mit Silber erhaltene Niederschlag ist in kochendem Wasser löslich, aber weniger als benzoësaures Silber. Zur Analyse wurde Substanz verschiedener Darstellung angewandt, sie wurde bei 112° getrocknet. Die Analysen zeigten nun, dass die erhaltenen Producte je nach der Menge des angewandten unterchlorigsauren Kalkes und der Dauer der Einwirkung variirten. Die erste, *durch eine geringe* Quantität unterchlorigsauren Kalk

erhaltene Substanz war der Analyse zufolge reine Benzoësäure; andere, durch stärkere Einwirkung erhaltene Substanzen waren Gemenge von Benzoësäure und einer 1 oder 2 Aeq. Chlor enthaltenden Benzoësäure. Von den zahlreichen Analysen folgen diejenigen, welche die Zusammensetzungen dieser chlorhaltigen Säuren ausdrücken.

0,393 Silbersalz gaben 0,449 Kohlensäure und 0,064 Wasser, und 0,5025 desselben Salzes 0,268 Chlorsilber.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	= 1050,0	31,87	31,16
H_4	= 50,0	1,51	1,80
Cl	= 442,6	13,43	23,90
O_3	= 300,0	9,13	
Ag O	= 1451,6	44,06	43,14
	3294,2	100,00	110,00.

Die Säure, welche dieses Salz liefert, lässt sich mithin durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_{14} {}^{H_4}_{Cl} O_3, HO.$$

Die folgende Analyse giebt die Resultate einer zweiten Säure nach folgender Formel:

$$C_{14} {}^{H_3}_{Cl_3} O_3, HO.$$

Es gaben:

I. 0,3293 Substanz 0,5423 Kohlensäure und 0,0667 Wasser.

II. 0,2892 Substanz 0,477 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C_{14}	= 1050,0	44,02	44,91	44,98
H_4	= 50,0	2,09	2,28	2,38
Cl_2	= 885,2	37,01	52,81	52,64
O_4	= 400,0	16,88		
		100,00	100,00	100,00.

Es geht nun aus diesem Verhalten hervor, dass die erste Einwirkung des Chlors darin besteht, die Zimmtsäure in jenes oben erwähnte chlorhaltige Oel und Benzoësäure zu verwandeln, und *wenn man den* rechten Zeitpunct treffen könnte, würde man auch

nur diese beiden Producte finden. Die Einwirkung des Chlors geht dann aber sogleich auf die gebildete Benzoësäure über und ersetzt darin 1, 2 oder auch, wie weiter unten gezeigt werden soll, 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor. Die Trennung dieser Körper ist sehr misslich, sie gelang am besten durch Darstellung des Silbersalzes dieser Säuren.

Ganz auf dieselbe Weise wie unterchlorigsaurer Kalk wirken freies Chlor oder ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf die Zimmtsäure ein. Es erscheint stets jenes chlorhaltige Oel und Benzoësäure und diese nimmt dann bei längerer Einwirkung Chlor gegen Wasserstoff auf. Dieses Verhalten ist ganz demjenigen, welches die Salpetersäure auf Zimmtsäure zeigt, analog; auch dabei entsteht Benzoësäure neben Bittermandelöl und später wirkt sie auf die gebildete Benzoësäure weiter ein und bildet Benzoësalpetersäure. Es liess sich ferner aus dem Verlauf dieser Reactionen schliessen, dass sich diese chlorhaltigen Benzoësäuren besser durch directe Einwirkung des Chlors auf Benzoësäure würden darstellen lassen. Diese Vermuthung bestätigte sich, es bildeten sich diese Körper, ohne dass dabei jener ölige chlorhaltige Körper erschien. Folgendes sind die Analysen:

A. *Durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Benzoësäure erzeugte chlorhaltige Säuren.*

I. 0,6092 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,990 Kohlensäure und 0,114 Wasser, und es gaben 0,4375 derselben Substanz nach der Zersetzung durch Glühen mit Kalk 0,6175 Chlorsilber.

Das Silbersalz dieser Säure gab von:

0,3425 Salz 0,3525 Kohlensäure und 0,034 Wasser, und von 0,3845 Salz 0,186 Chlorsilber.

II. Noch länger als die vorige mit unterchlorigsaurem Kalk behandelte Substanz gab von:

0,3572 Substanz 0,570 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

III. Wiederum länger als No. II auf vorige Weise behandelte Substanz gab von:

0,3572 Substanz 0,510 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

B. *Durch Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Benzoësäure dargestellte Substanz.*

IV. 0,2066 Substanz gaben 0,324 Kohlensäure und 0,03 Wasser.

C. *Durch 56 Stunden lang fortgesetztes Einleiten von Chlor in eine heisse Lösung von Benzoësäure erhaltene Substanz.*

V. 0,3334 Substanz gaben 0,6675 Kohlensäure und 0,09 Wasser.

0,2068 Substanz gaben 0,4165 Kohlensäure und 0,0665 Wasser.

0,3522 Substanz gaben, mit Kalkhydrat geglüht, 0,3125 Chlorsilber.

0,8098 Silbersalz dieser Säure gaben 0,9395 Kohlensäure und 0,1095 Wasser.

0,414 dieses Silbersalzes gaben 0,223 Chlorsilber.

D. *Substanz, durch 70 Stunden lange Behandlung mit Chlor erhalten.*

VI. 0,4158 Substanz gaben 0,8053 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

0,336 Silbersalz gaben 0,1775 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzungen:

	I.	II.	III.	IV.	V.			VI.
Kohlenstoff	44,32	40,45	38,93	42,77	54,60	54,92	—	52,82
Wasserstoff	2,07	1,97	1,58	1,93	3,23	3,57	—	3,18
Chlor	34,82	57,58	59,49	55,30	42,17	41,51	21,29	44,00
Sauerstoff	18,79						—	
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Silbersalz.

	I.	V.	VI.
C =	28,06	31,64	
H =	1,10	1,50	
AgO =	39,13	43,57	42,73
Cl, O =	31,71	23,29	
	100,00	100,00.	

Bei Vergleichung dieser Zahlen mit den vorhin gegebenen sieht man, dass die Säure *A* der Zusammensetzung jener Verbindung mit 2 Aeq. Chlor entspricht. No. II stellt ein Gemenge der Säuren mit 2 und 3 Aeq. Chlor dar und No. III ist die Säure mit 3 Aeq. Chlor. Die Rechnung giebt:

$$C_{14} = 37,29$$
$$H_3 = 1,33$$
$$Cl_3 = 47,16$$
$$O_4 = 14,22$$
$$100,00.$$

Die unter *B* erhaltenen Säuren sind Gemenge von Säuren mit 2 und 3 Aeq. Chlor.

Die unter *C.* V enthaltenen Resultate geben eine Säure mit einem Aeq. Chlor und das Silbersalz VI enthält ein Gemenge der Säuren mit 1 und mit 2 Aeq. Chlor.

Beim Kochen dieser Salze mit Weingeist und Salzsäure lieferte ein jedes derselben einen Aether vom Geruch und den übrigen Eigenschaften des Benzoëäthers.

Es finden sich noch manche Angaben in der Chemie, welche in Bezug auf das Verhalten von Chlor zu Benzoësäure nicht richtig sind, indem jenen Angaben zufolge das Chlor nicht auf letztere einwirken soll. Nur von Herzog ist bemerkt, dass Chlorgas unter dem Einfluss des Sonnenlichts von Benzoësäure aufgenommen wird und dass dadurch eine chlorhaltige Verbindung entsteht. Auf demselben Wege hat Herzog auch aus der Zimmtsäure einen chlorhaltigen Körper erhalten, über welchen er indessen nichts Näheres mitgetheilt hat.

LXI.

Versuche über die Anwendung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia als Düngung.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. Tom. XXI. p.* 722.)

Die zahlreichen Analysen, welche ich bei Gelegenheit meiner Versuche über die Feldereintheilung gemacht habe, zeigten eine merkwürdige Beziehung in der Verbindung mehrerer Elemente, welche in die Zusammensetzung der Pflanzen eingehen. So findet sich die Magnesia, welche man doch für die Vegetation so schädlich hält, stets in den Aschen vor, und ihre Menge ist stets in einem gewissen Verhältniss zu dem der Phosphorsäure; auch wird man zu der Annahme geführt, dass die Mineralbestandtheile des Getreides, des Maïs, der Hülsenfrüchte, sehr oft phosphorsaure Magnesia enthalten.

Untersucht man andererseits mit Aufmerksamkeit die Zusammensetzung einer vegetabilischen, zur Nahrung dienenden Substanz, so bemerkt man einen genauen Zusammenhang zwischen dem Stickstoff und der Phosphorsäure, was anzuzeigen scheint, dass in der pflanzlichen Organisation die Phosphate genauer mit den stickstoffhaltigen nährenden Substanzen verbunden sind, und dass dieselben diesen bis in den Organismus der Thiere, welche sie assimiliren, folgen.

Diese Betrachtungen, auf welche ich schon in meiner „Landwirthschaft“ hingewiesen habe, veranlassten mich, die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia als Dünger zu versuchen.

Diess Salz schliesst bestimmt die Elemente ein, welche zur Entwickelung der Pflanzen dringend nothwendig sind: Phosphorsäure, welche im Zustande eines Phosphats an der Bildung aller Samen Theil nimmt; Magnesia, welche sich fast in allen Aschen findet; Ammoniak, welches mit dem Stickstoff der Atmosphäre zur Bildung der stickstoffhaltigen Stoffe beiträgt. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia besitzt ausserdem eine Eigenschaft, welche dem Gips zukommt und die wichtigste für seine Anwendung ist; diess ist eine sehr geringe Auflöslichkeit. Ein wenig lösliches Salz, welches durch seine Beschaffenheit nützlich ist,

kann nicht schädlich wirken durch seine Menge, weil das Wasser, welches durch die Wurzel absorbirt werden muss, stets nur eine kleine Menge davon aufnimmt.

Den ersten Mai brachte ich fruchtbare Erde in mehrere irdene Töpfe, wovon jeder 15 Deciliter enthielt. Diese Gefässe wurden in zwei Abtheilungen getheilt. Der Erde jedes Gefässes der ersten Reihe setzte ich 16 Grammen phosphorsaure Ammoniak-Magnesia hinzu und brachte ein schon gekeimtes Samenkorn von frühem Maïs hinein. Alle Pflanzen wurden in's freie Land gesetzt und, wenn es die Trockniss erforderte, mit einer gleichen Menge Wasser begossen.

In den ersten vierzehn Tagen, welche dem Keimen folgten, zeigten die Pflanzen sämmtlich dasselbe Verhalten, dieselbe Kraft des Wachsthums. Diess dauerte jedoch nur bis zum 25. Tage, wo man eine Verschiedenheit zu bemerken begann, welche sich von diesem Zeitpuncte an erhielt.

Am 25. Juli hatten die Pflanzen der ersten Reihe, diejenigen, welche Phosphat erhalten hatten, eine doppelte Höhe und einen dreifachen Durchmesser des Stammes gegen die Höhe und den Durchmesser des Maïs, welcher in normaler Erde gewachsen war. Am 25. August waren diese Verhältnisse nicht mehr ganz dieselben; der Maïs der ersten Reihe hatte die anderthalbfache Höhe und die doppelte Stärke des Maïs der zweiten Reihe.

Alle Pflanzen blühten und entwickelten Aehren zu derselben Zeit. Diejenigen, welche sich unter dem Einflusse des Doppelsalzes entwickelt hatten, trugen zwei vollständige und eine fehlgeschlagene Aehre; die andern erhielten eine vollständige und eine fehlgeschlagene Aehre. In dieser letztern Entwicklung befand sich übrigens diess Jahr der im freien Lande gebaute Maïs ganz allgemein. Das Korn der erstern Pflanzen wog $2\frac{1}{4}$, das der letztern wog 1.

Ich lege im Allgemeinen den in kleinem Maassstabe angestellten Culturversuchen wenig Werth bei; wenn es sich jedoch um einen neuen Dünger handelt, so pflege ich ihn gewöhnlich erst zu prüfen, wie ich es in diesem Falle gethan habe, ehe ich ihn im Grossen anwende. Auch würde ich die hier mitgetheilten Resultate nicht veröffentlicht haben, wenn sie nicht so ausserordentlich günstig gewesen wären. Ich habe schon, im Grossen und im

Kleinen, mit gar vielen Düngerarten experimentirt, nie aber habe ich so abweichende und hervorspringende Resultate erhalten.

Im nächsten Jahre werde ich diese Versuche beim Landbau im Grossen machen, die einzigen, welche ökonomischen Werth haben können; zu diesem Ende habe ich mich mit Schattenmann verbunden, welcher die chemische Fabrik zu Buxweiler mit so vieler Umsicht dirigirt. In Folge der Fabrication von Knochenleim kann derselbe über eine beträchtliche Menge phosphorsauren Kalkes verfügen, welcher schon in Chlorwasserstoffsäure gelöst ist und aus welchem man daher die Phosphorsäure leicht abscheiden kann. Nachdem diese gewonnen ist, kann die Darstellung des Doppelphosphats in einer Anstalt, welche Ammoniaksalze erzeugt und welche sich in der Nähe dolomitreicher Lager befindet, keine erheblichen Schwierigkeiten mehr machen. Wenn dann, wie ich sehr geneigt bin zu glauben, die Anwendung des phosphorsauren Doppelsalzes als Dünger wesentlichen Vortheil vor der Anwendung anderer Ammoniaksalze bietet, so wird man sehr leicht den Guano in phosphorsaure Ammoniak-Magnesia umwandeln können, indem man Magnesia hineinbringt, eine von den Substanzen, welche auf dem Erdboden die grösste Verbreitung haben.

LXII.

Die Verringerung der Dichtigkeit in den Felsarten, wenn sie aus dem krystallinischen in den glasigen Zustand übergehen.

Von

Ch. Deville.

(*Comptes rendus*, *Tom. XX. p.* 1453.)

Ich habe beobachtet, dass die Dichtigkeit der Oligoklaskrystalle, welche in der Mischung der Laven vom Pic von Teneriffa vorkommen, grösser ist als die des Gesteines selbst.

Der Obsidian von demselben Vulcan, dessen Zusammensetzung nicht von der fraglichen Lava abweicht, zeigte ebenfalls eine sehr geringe specifische Schwere. Es schien daraus hervor-

zugehen, dass die Gesteine, wenn sie durch eine plötzliche Abkühlung in den glasigen Zustand übergingen, eine grosse specifische Leichtigkeit erlangten. Um mich davon zu überzeugen, schmolz ich die oben erwähnte halb krystallinische Lava und erhielt so ein durchscheinendes Glas, welches ich fast nicht vom Obsidian zu unterscheiden vermochte und welches fast dieselbe Dichtigkeit zeigte. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Dichtigkeit der Oligoklaskrystalle	2,5940
glasige Lava vom Pic	2,5700
Glas, welches man beim Schmelzen dieser Lava erhält	2,4642
Obsidian	2,4815.

Diess erste Resultat veranlasste mich, einige vergleichende Versuche über die Dichtigkeit der feurigen Gesteine, wie sie die Natur bietet, und über die Dichtigkeit der Gläser, welche bei ihrer Schmelzung erhalten werden, zu machen. Ich habe folgende Resultate erhalten:

	Dichtigkeiten.	Verhältniss d. Dichtigkeiten.
Die schon angeführte glasige Lava vom Pic	2,5700	1
Glas	2,4642	0,9587
Hellrother, wenig krystallinischer Trachyt vom Gebirge Chahorra	2,7274	1
Glas	2,6171	0,9595
Basaltische Lava vom Kegel *de los Majosquines*	2,9455	1
Glas	2,8360	0,9628
Basalt vom Pic von Fago (Inseln des grünen Vorgebirges)	2,9714	1
Glas	2,8787	0,9681.

Man sieht, dass diese Gesteine ungefähr 0,04 ihres specifischen Gewichtes verlieren, wenn sie aus dem natürlichen in den glasigen Zustand übergehen; aber dieselben scheinen nur theilweise krystallinisch zu sein. Wenn man die Volumvermehrung sucht, welche ein völlig krystallinisches Gestein erfährt, so findet man sie beträchtlicher, wie diess die folgende Probe beweist:

	Dichtigkeiten.	Verhältniss d. Dichtigkeiten.
Granit vom Vorgebirge *d'Andaux*	2,6225	1
Glas	2,3603	0,9000.

Die Gesteine, welche wenig oder gar keine Spur von Krystallisation zeigen, geben sehr abweichende Resultate:

	Dichtigkeiten.	Verhältniss d. Dichtigkeiten.
Grüne Lava vom Vulcan von Chahorra	2,4862	1
Glas	2,4657	0,9917
Bimsstein vom Pic (nach Abich)	2,4770	1
Glas	2,4556	0,9925
Obsidian vom Pic	2,4815	1
Glas	2,4949	1,0054
Gelblicher Obsidian von *las Piedras Blancas*	2,3825	1
Glas	2,4757	1,0391.

Das letztere Gestein bietet selbst ein merkwürdiges Beispiel ner geringern Dichtigkeit im natürlichen Zustande als in dem is seiner Schmelzung hervorgehenden Glase dar.

Alles berechtigte demnach zu glauben, dass diese Verdichng der Materie in dem Phänomen der Krystallisation ihren Grund ibe. Die folgenden Versuche, welche mit einfachen Mineralen macht wurden, haben diese Thatsache evident gemacht:

	Dichtigkeiten.	Verhältniss d. Dichtigkeiten.
Labradorit von der Küste von Labrador	2,6894	1
Glas	2,5255	0,9390
Orthose vom St. Gotthard	2,5610	1
Glas	2,3512	0,9180
Amphibol von Oran	3,2159	1
Glas	2,8256	0,8786
Pyroxen von Guadeloupe	3,2667	1
Glas	2,8035	0,8579
Peridot von Fago	3,3813	1
Glas	2,8517	0,8449.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass bei dem Krysta
lisationsacte sich eine bedeutende Verdichtung des Stoffes erzeu
Man könnte annehmen, dass die durch die Schmelzung regell
gemengten Elemente bei einem hinreichend langsamen Erkalt
die ähnlichen Atome Zeit haben, sich anzuziehen und in Krystall
zu ordnen, welche ohne Zweifel die möglichst kleinsten leer
Räume darbieten. Durch eine plötzliche Abkühlung hingeg
werden die Atome in den Stellungen festgehalten und erstarr
darin, welche sie gerade im flüssigen Zustande der Materie ein
nahmen.

Als ich die Versuche, von welchen ich so eben einige R
sultate mitgetheilt habe, unternahm, war mir nichts bekannt, w
sich auf Versuche derselben Art bezogen hätte *). Später fand i
wenige Zeilen von Hrn. Gustav Bischoff auf, vom Juli 184
mitgetheilt im Journal von Leonhard und Bronn, in welch
der Verfasser anzeigt, dass er seit drei Jahren mit ähnlichen Ve
suchen über drei Arten von Gesteinen, die Basalte, die Trachyt
und Granite, beschäftigt sei. Hr. Bischoff hat ebenfalls, dur
Mittel, von welchen er durchaus keine Andeutung giebt, das Vo
lumen gemessen, welches diese Gesteine im feuerflüssigen Zu
stande einnehmen. Er theilt einfach die beiden folgenden Tafeln
mit, welche die Resultate seiner Versuche enthalten:

	Vol. im glasigen Zustande.	Vol. im krystall. Zustande.
Basalt	1	0,9298
Trachyt	1	0,9214
Granit	1	0,8420.

	Vol. im feuerflüssigen Zustande.	Vol. im krystall. Zustande.
Basalt	1	0,8960
Trachyt	1	0,8187
Granit	1	0,7481.

Es würde daraus für den Granit, wie diess der Verfasser selbst bemerkt, eine Concentration von 25 Proc. seines Volumens folgen, wenn er aus dem flüssigen in den krystallinischen Zustand über-

*) Vergl. Magnus: Ueber Dichtigkeitsabnahme des Granits und Vesuvians beim Schmelzen, in Poggendorff's Annalen, XX. 477. XX. 591. Rammelsberg: Beim Axinit, L. 363.

ìht (was einen enormen Ausdehnungs-Coëfficienten für diese esteine bei der Schmelzhitze voraussetzen würde); um aus dem asigen in den krystallisirten Zustand überzugehen, würde die ondensation 16 für 100 sein.

Diese letztere Zahl weicht wesentlich von der ab, welche ich ırch Schmelzung eines andern Granits erhalten habe. Unglück-cherweise giebt der deutsche Verfasser keinerlei Andeutung ber die Methode, welche er befolgt hat. Ich muss indessen be-erken, dass das Glas, welches der Granit gab, äusserst blasig ar; ich war genöthigt, es in feines Pulver zu verwandeln, um ine specifische Schwere zu nehmen. Die Dichtigkeit des Glases ı kleinen Stücken war nur 2,1724, was fälschlich eine Verringe-ung der Dichtigkeit von 17 Proc. statt 10 Proc. gegeben hätte nd sich der Zahl Bischoff's nähern würde.

Eben so verhielt es sich mit dem Glase, welches durch Schmel-ung des Labradorits und der Orthose erhalten war, was mir mit er Bildung der wesentlich feldspathhaltigen Bimssteine in den ulcanen zusammenzuhängen scheint, besonders wenn man be-chtet, dass die von Basalt, Pyroxen und Amphibol erhaltenen läser dicht und fast frei von Blasen sind und selbst in den ünsten angewandt werden könnten.

Der Unterschied zwischen den von mir und den von Hrn. ischoff erhaltenen Resultaten hat mich veranlasst, die erstern itzutheilen, so wie diese Versuche auf andere Substanzen aus-ıdehnen, deren Zweck einiges Interesse zu verdienen scheint, enn man beachtet, dass diese Verdichtung der Stoffe durch die rystallisation sich mit den Absonderungs-Phänomenen in den urigen Gesteinen vereinigen und selbst als secundäre Ursache ır Verringerung des Volumens der innern Partien des Erdballs eitragen kann, was, wie man weiss, der streitige Punct der geniösen Theorie ist, durch welche Elie de Beaumont die rossen Zerklüftungen der Erdoberfläche erklärt hat.

LXIII.

Mineralogisch-chemische Mittheilungen.

Vom

Prof. Dr. **v. Kobell.**

A. d. Gelehrten Anzeigen der k. baier. Academie der Wissenschaften. No. 103. 166. 167. 168.

1) *Ueber ein neues Vorkommen von Zirkon in Tyrol.*

Vor Kurzem brachte ein Tyroler mehrere ausgezeichnete Mineralien hierher, welche auf einem neuen Fundorte im Pfitschgrund an den *rothen Wänden* vorgekommen sind. Es befanden sich darunter Perikline und Rutile von besonderer Schönheit, die letztern in Prismen bis zu $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge und über $\frac{1}{2}''$ dick, zum Theil mit Zuspitzungen und in Zwillingen, und in dünnen Stücken mit schöner rother Farbe durchscheinend. Dabei war auch eine Stufe mit licht bräunlichem Sphen und einzeln aufgewachsenen farblosen Krystallen mit vorzüglich spiegelnden Flächen, welche ich näher untersuchte und als Zirkon oder Hyacinth erkannt habe.

Die Form ist gewöhnlich eine Combination von P, $\infty P \infty$ und untergeordnet 3P3. Die Scheitelkantenwinkel von P fand ich bei gut stimmenden Messungen mit dem Reflexionsgoniometer 123° 25′. Mohs giebt 123° 19′ an, Breithaupt dagegen 123° 24′, welche Messung wohl genauer sein dürfte. Die Krystalle sind ziemlich deutlich nach ∞P spaltbar. Die Härte ist die des Quarzes. Das allerdings sehr charakteristische spec. Gewicht konnte ich wegen Mangels an Material nicht bestimmen, das chemische Verhalten lässt aber keinen Zweifel über die Natur dieser Krystalle übrig. Vor dem Löthrohr waren sie unschmelzbar und unveränderlich, mit Phosphorsalz und Soda verhielten sie sich wie Zirkon. Eine kleine Quantität wurde fein pulverisirt mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das Pulver wurde nicht angegriffen. Es wurde dann mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die Kieselerde abgeschieden. Die Auflösung wurde mit Aetzammoniak gefällt. Der Niederschlag war in Kalilauge unauflöslich. In Salzsäure aufgelöst, bildete er beim freiwilligen Verdunsten blumig büschlige Krystalle, welche, in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali einen in Wasser unauflöslichen oder sehr wenig löslichen Niederschlag bildeten. Der Niederschlag mit Aetzammoniak war also Zirkonerdehydrat.

Dieser Zirkon kommt in einzeln aufgewachsenen Krystallen zu 3 und 4 Linien Grösse und meistens farblos und durchsichtig

Das Prisma ist sehr untergeordnet und erscheint öfters nur leinen Abstumpfungsflächen der Randecken von P. Es sind e Krystalle wegen ihrer Farblosigkeit, Glätte der Flächen und ärfe der Kanten die schönsten, die ich wenigstens von Zirkon jetzt gesehen habe.

2) *Ueber die Scheidung der Phosphorsäure.*

Es ist bekannt, dass die Scheidung der Phosphorsäure von gerde, Kobaltoxyd und besonders von Nickeloxyd mit Schwiekeit verbunden ist, welche die bisherigen Trennungs-Methoden ollkommen machen.

Eine Bemerkung, welche ich bei der Analyse des Nickelarseglanzes von Lichtenberg gemacht hatte, dass nämlich der Arik weit vollkommner aus der salpetersauren oder salpetersalzren Auflösung durch Zusatz von Eisenchlorid und Fällen mit lensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt vom Nickeloxyd gent werde, als durch die Präcipitation mit Schwefelwasserstoff, veranlasste mich, auch ähnliche Versuche mit der Phosphorre anzustellen, welche um so wahrscheinlicher ein günstiges ultat geben mussten, als sich bekanntlich die Phosphorsäure einer hinlänglichen Menge von Eisenoxyd oder Thonerde mit Ammoniak vollkommen ausfällen lässt. Die angestellten Verhe waren folgende.

Es wurden 25 Gran auf gewöhnliche Weise gefällter, gehörig gewaschener und geglühter phosphorsaurer Magnesia in Salzure aufgelöst und dazu eine salzsaure Auflösung von 20 Gran enoxyd gemischt und dann das Eisenphosphat mit kohlensaurem lk gefällt. Der voluminöse Niederschlag liess sich auf mehreren tern leicht filtriren. Der Kalk wurde dann mit kleesaurem moniak und die Magnesia abermals mit phosphorsaurem Natron d Ammoniak gefällt, und der geglühte Niederschlag stimmte im wicht so gut mit der aufgelösten Menge überein, dass der Verh vollkommen gelungen zu nennen war. Er wog nämlich ,07 Gran.

Es wurde ferner salpetersaures Kobaltoxyd mit phosphorrem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und die geeignete Menge Eisenchlorid zugesetzt und mit

kohlensaurem Kalk präcipitirt. Die rosenrothe Flüssigkeit wur
zur Trockne abgedampft und die Masse ausgeglüht. Dann wu
sie mit kaustischem Kali gekocht. Die Lauge, auf die bekann
Arten untersucht, zeigte keine Spur von Phosphorsäure. Umge
kehrt enthielt der mit kohlensaurem Kalk erhaltene und wohl a
gewaschene Niederschlag keine Spur von Kobalt. Mit gleich
Resultate wurde phosphorsaures Nickeloxyd zerlegt.

Es kann also diese Methode in den angeführten Fällen m
Vortheil angewandt werden und ist bei eisenfreien Verbindung
die Phosphorsäure auch quantitativ zu bestimmen, da man nur d
Menge des zugesetzten Eisenoxyds genau zu kennen kat, um du
die Gewichtszunahme des wieder aufgelösten und mit Aetzamm
niak gefällten Eisenphosphats die Menge der Phosphorsäure zu e
fahren. Selbst bei eisenhaltigen Verbindungen liesse sie sich
auf diese Weise bestimmen, wenn zuvor durch Schwefelwasse
stoffgas das enthaltene Oxyd zu Oxydul reducirt würde. We
aber der Niederschlag mit kohlensaurem Kalk je nach der ange
wandten Quantität ziemlich voluminös wird, so ist es für de
Zweck einer blossen Trennung am vortheilhaftesten, eine pho
phorsaure Verbindung, deren Basis in Kalilauge unauflöslich i
und sonst diese Scheidung zulässt, zuerst mit Kalilauge zu beha
deln und dadurch den grössten Theil der Phosphorsäure zu extra
hiren, dann den Rückstand mit einer kleinen Menge von Eise
chlorid aufzulösen und der Fällung mit kohlensaurem Kalk ode
kohlensaurem Baryt zu unterwerfen. Aehnliches gilt auch fü
dergleichen arseniksaure Verbindungen.

3) *Ueber ein chemisches Kennzeichen für Titaneisen und Sphen.*

Die Reactionen von Titaneisen vor dem Löthrohre mit Pho
phorsalz, welche in manchen Fällen deutlich, sind je nach d
Eisenmenge in andern zweifelhaft, und eben so ist es mit dem Ve
halten der Sphene.

Die Beobachtung von Fuchs, dass in der salzsauren Aufl
sung Titansäure durch Kochen mit metallischem Kupfer zu Tita
sesquioxyd reducirt werde und die Flüssigkeit dadurch eine schö
violette Farbe erhalte, schien mir ein gutes Kennzeichen für d
Sphene und Titanite abzugeben, welche von Salzsäure gewöhnlic

wenigstens so weit zersetzt werden, dass die Reaction eintreten kann. Noch besser musste aber auf diese Weise Titaneisen erkannt werden, da solches als sehr feines Pulver in Salzsäure auflöslich ist. Ich stellte darüber Versuche an und sie gelangen mit Sphen ziemlich gut, auch mit Kibdelophan, dagegen zeigte sich bei anderem Titaneisen, z. B. Menakan, die Reaction nicht oder nur zweideutig. Ich versuchte daher statt des Kupfers gewalztes Zinn und erhielt bessere Resultate. Verschiedene Sphene von Tyrol, Salzburg und Arendal, so wie Titaneisen von Arendal, Menakan u. s. w. geben beim Concentriren der salzsauren, mit Zinn gekochten Auflösung die violette Auflösung. Uebrigens bleibt die Präcipitation der Titansäure mit kohlensaurem Kalk aus einer Auflösung, in welcher das Eisenoxyd zuvor durch Schwefelwasserstoffgas zu Oxydul reducirt wurde, eins der besten Kennzeichen für die verschiedenen Arten von Titaneisen und man kann diese Reduction bequemer dadurch herstellen, dass man die salzsaure Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt, sogleich wieder in Salzsäure im Kochen auflöst, allenfalls filtrirt und dann den kohlensauren Kalk zusetzt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure auf, fällt die Titansäure mit Aetzammoniak und untersucht sie weiter mit Kupfer oder Zinn, wie angegeben.

4) *Ueber den Bronzit von Ujardlersoak in Grönland.*

Unter den von Gieseke gesammelten grönländischen Mineralien des academischen Cabinets finden sich Bruchstücke grosser Geschiebe, welche als Antophyllit bezeichnet sind. Sie bilden auf dem Bruche langstrahlig-blättrige Massen, besitzen eine bräunliche, in's Graue sich ziehende Farbe und einen Glanz, der sich zum metallähnlichen Perlmutterglanz neigt. Untersucht man kleine Spaltungsstücke, so findet man, dass die deutlichern Blätterdurchgänge dem Prisma des Augits entsprechen und Winkel von 93° bilden. Die weniger deutlichen aber haben die Lage der orthodiagonalen und klinodiagonalen Fläche, wovon die erstere beim Diallage und Bronzit vorzugsweise bemerkt wird. Die Strengflüssigkeit des Minerals, welches sich nur in den feinsten Spitzen ein wenig rundet, bezeichnet es als zu den kalkfreien Diallagen gehörig oder als einen eigentlichen Bronzit.

Die Analyse, nach bekannten Methoden ausgeführt, ergab:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	58,00	30,13
Thonerde	1,33	0,62
Eisenoxydul	10,14	2,30
Manganoxydul	1,00	0,22
Talkerde	29,66	11,47
	100,13.	

Dieser Bronzit stimmt demnach in seiner Mischung sehr nahe überein mit dem aus dem Ultenthale in Tyrol, welcher nach den Analysen von Köhler (1) und von Regnault (2) enthält:

	1.	2.
Kieselerde	56,813	55,84
Thonerde	2,068	1,09
Eisenoxydul	8,464	10,78
Manganoxydul	0,616	—
Talkerde	29,677	30,37
Kalkerde	2,195	—
Wasser	0,217	1,80
	100,050	99,88.

Die Formel ist $\left.\begin{matrix}\mathrm{Mg}\\ \mathrm{f}\end{matrix}\right\} \mathrm{Si}_2$.

5) *Analyse eines sinterartigen Minerals vom Vesuv.*

Dieses Mineral bildet kuglige und eierförmige Massen von erdiger Formation. Es hat eine blass gelbliche und gelblichweisse Farbe. Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Kalksinter, giebt aber im Kolben viel Wasser.

Mit Säuren braust es wie Kreide und löst sich ohne Rückstand oder nur wenig Kieselsand zurücklassend auf. Die Auflösung reagirt auf Kalkerde und Talkerde, sie giebt keine Reaction auf Chlor, Schwefelsäure, Fluor, Phosphorsäure u. s. w.

Bei der Analyse wurde die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust einer gewogenen Menge beim Eintragen in einen tarirten Kolben mit Salzsäure unter den gehörigen Cautelen bestimmt. Durch Erhitzen das Wasser zu entfernen, bis eine kalte Glasplatte, über den Tiegel gehalten, nicht mehr anläuft, geht nicht an, ohne *dass gleichzeitig* etwas Kohlensäure ausgetrieben wird. Der

ılk wurde durch kleesaures Ammoniak, die Talkerde durch phos-
ıorsaures Natron und Ammoniak präcipitirt.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.
Kohlensäure	33,10	23,37
Kalkerde	25,22	7,06
Talkerde	24,28	9,39
Wasser	17,40	15,46
	100,00.	

Bei einem zweiten Versuche wurde etwas mehr Kohlensäure halten, doch nicht genug, um mit den Basen die gewöhnlichen utralen Carbonate zu bilden. Man könnte das Mineral als eine ŗrbindung eines solchen Kalkcarbonats mit einem basischen agnesiacarbonat betrachten, wahrscheinlicher ist aber, dass ein ıeil der Magnesia als Hydrat enthalten ist. Eine zuverlässige ɔutung der Mischung erdiger Mineralien hat zwar immer Schwie-gkeiten, ich will indessen doch auf eine interessante Aehnlich-ıit dieser Mischung mit der des Hydromagnesits aufmerksam achen, welcher mit der *Magnesia alba* übereinkommend die ırmel $\dot{M}g\,\dot{\dot{H}}_4 + 3\,\dot{M}g\,\ddot{C}$ hat. Das Mineral vom Vesuv lässt sich ımlich als eine solche Verbindung ansehen, wobei ein Theil der ılkerde durch Kalkerde vertreten wird, und aus diesem Gesichts-ıncte ergiebt sich ganz ungezwungen die Formel:

$$\dot{M}g\,\dot{\dot{H}}_4 + 3 \left.\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\end{matrix}\right\}\ddot{C}.$$

Auch im physischen Habitus gleichen sich beide Mineralien. ı habe dieses Mineral schon vor zehn Jahren von einem Minera-nhändler in Herculanum gekauft und kenne die Verhältnisse des ırkommens nicht näher. Die analysirten Kugeln sassen auf ıer erdigen, mit krystallinischem Kalkstein gemengten Masse rselben Art.

Ueber die Scheidung der Borsäure von der Phosphorsäure ıd Flusssäure und über die Einwirkung der letzteren auf Silicate.

Ich habe die Versuche über die Scheidung der Phosphorsäure ırtgesetzt und unter andern auch borsaure und flusssaure Verbin-ungen mit einem Zusatz von Eisenchlorid der Präcipitation durch

kohlensauren Kalk unterworfen, um zu sehen, ob die Phos
säure auf diese Weise von den genannten Säuren zu trenne
und wie sich diese selbst dabei verhalten.

Es wurde zunächst eine Auflösung von Borax mit Eisencl
versetzt und mit kohlensaurem Kalk gefällt. Nachdem der
derschlag gut ausgewaschen war, wurde er mit Schwefelsäur
Weingeist behandelt, zeigte aber keine Spur eines Gehaltes
Borsäure, welche sämmtlich aufgelöst geblieben war. Ebe
wurde eine Auflösung von Flussspath in Salzsäure mit Eisench
gemischt und mit kohlensaurem Kalk gefällt. Das Filtrat w
zur Trockne abgedampft, in einem Platintiegel mit Schwefels
zersetzt und der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt erwärmt
zeigte sich keine Spur von Flusssäure. Der Niederschlag
Eisenoxyd, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte aber die Rea
sehr deutlich, so dass also das Fluor unter diesen Verhältni
gefällt wird.

Es wurde nun eine Auflösung von phosphorsaurem Na
und Borax mit Eisenchlorid versetzt und mit kohlensaurem
gefällt. Auch hier enthielt der Niederschlag keine Spur
Borsäure. Eine Auflösung von Flussspath in Salzsäure, mit B
und Eisenchlorid versetzt und mit kohlensaurem Kalk gefällt
gab ebenfalls, dass die Borsäure aufgelöst geblieben, die F
säure aber vollkommen gefällt worden war. Da man auch
des kohlensauren Kalks kohlensauren Baryt anwenden kann
wird diese Methode in vielen Fällen zur Trennung der betre
den Säuren brauchbar sein. Was den Zusatz von Eisench
betrifft, so habe ich bei Phosphaten gefunden, dass bei
weissen Farbe des Niederschlags nicht alle Phosphorsäure
fällt, also zu wenig Eisenchlorid zugesetzt worden war. In
sem Falle muss man neuerdings Eisenchlorid und kohlens
Kalk zusetzen, bis die Farbe des Niederschlags roth wird, wo
die Phosphorsäure vollkommen gefällt wird.

Bei dieser Gelegenheit muss ich auch auf das Verhalten
Flusssäure gegen verschiedene Silicate und gegen die Kiese
aufmerksam machen. Ich bediene mich häufig zum Bedecke
Filtrirtrichter statt der Glasplatten der Blätter von zweiax
russischem Glimmer, wie solcher in grossen Tafeln von Bat
Prag zu beziehen ist. Bei einer Probe auf Flusssäure fiel
ein, den Platintiegel statt mit einer Glasplatte mit einem sol

Glimmerblatt zu bedecken, welches, da es vollkommen klar und rein war, meiner Meinung nach die Reaction der Flusssäure eben so gut oder noch besser zeigen musste als Glas, wo mir dabei noch ein Vortheil schien, dass man den Tiegel in freiem Feuer erhitzen dürfe, ohne ein Springen der Platte befürchten zu müssen. Die Fluorverbindung im Tiegel brachte aber auf dem Glimmer nicht die mindeste Reaction hervor, während sie sich von demselben Präparat auf Glas sehr deutlich zeigte. Dieses veranlasste einige Versuche, wobei die Flusssäure aus Flussspath in der Wärme wie gewöhnlich mit Schwefelsäure entwickelt und der Platintiegel mit den betreffenden Silicaten bedeckt wurde. Nach 3—5 Minuten, während welcher Zeit Glas sehr stark angegriffen wird, wurden die Platten abgenommen, abgewaschen und untersucht. Ein- und zweiaxiger Glimmer wurden unter Umständen, unter welchen Glas stark corrodirt wurde, nicht im geringsten angegriffen. Geschliffene Platten von Granat und Pyrop in Serpentin wurden auch nicht merklich angegriffen, während bei letzterem der Serpentin deutlich corrodirt wurde. Dagegen wurden Orthoklas wie Labrador merklich angegriffen, besonders interessant war das Verhalten von Chalcedon, Achat und Quarz. Es zeigte sich dabei evident, wie es Fuchs auf anderem Wege, nämlich durch Behandlung mit Kalilauge erfahren hatte, dass die amorphe Kieselerde weit stärker angegriffen werde als die krystallisirte. An einigen geschliffenen Chalcedonplatten kamen Zeichnungen zum Vorschein, die man vorher nicht bemerken konnte, und die durchlaufenden Streifen des krystallisirten Quarzes zeigten sich immer, oft deutlich fühlbar, erhoben, während die Stellen von amorpher Kieselerde vertieft geätzt waren. Mit einer geeigneten Presse liessen sich Abdrücke von einer solchen Platte machen. Verschiedene Varietäten von geschliffenem Opal, Heliotrop, Karniol, Feuerstein, Holzstein, ägyptischem und anderm Jaspis wurden sämmtlich zum Theil stark, immer aber bedeutend mehr angegriffen als Platten von Bergkrystall und Amethyst.

Die von Fuchs aufgestellte Ansicht über diese Mineralien, welche von den Mineralogen bisher noch zu wenig beachtet wurde, dass sie nämlich, den Bergkrystall, Amethyst etc. ausgenommen, theils aus amorpher Kieselerde bestehen, theils Gemenge von amorpher und krystallinischer seien, findet darin eine neue Bestätigung und man erkennt überall, dass die Krystallisationskraft

gleichsam zum Schutze des Individuums der Einwirkung äus
chemischer Action entgegen tritt, während der Mangel an K
stallisation eine solche begünstigt und die Entstehung neuer V
bindungen erleichtert. Ich habe mich hierüber bereits vor z
zig Jahren geäussert, wo ich die Ursache anzugeben suc
warum die Granaten nach dem Schmelzen gelatiniren, wäh
sie vorher nur wenig angegriffen werden. Ohne deshalb d
Verdiensten von Fuchs in dieser Angelegenheit im gering
nahe treten zu wollen, führe ich die betreffende Stelle der
Kastner's Archiv, Bd. V, abgedruckten Abhandlung an.
heisst wörtlich: „Der Grund hiervon (von der Gallertbildung
dem Schmelzen) scheint darin zu liegen, dass durch das Sch
zen die Attractionskraft der verschiedenen Salze der Mischung
ihrer Bestandtheile zu einander *mit der Aufhebung des kryst
nischen Zustandes* zugleich aufgehoben werde.“ Diese Auf
bung, welche natürlich nicht durch Pulverisiren hervorgebrac
werden kann, ist eben der durch viele Belege festgestellte *Amor
phismus* von Fuchs.

7) *Ueber das Auffinden und Erkennen des Schwefelgehalts ein Verbindung und die Unterscheidung von Sulphureten und Sulphaten.*

Man hat bekanntlich eine sehr sichere und einfache Methode
in Sulphureten und Sulphaten den Schwefelgehalt nachzuweisen,
indem man vor dem Löthrohre die Probe mit Soda auf Kohle
schmilzt und dadurch Hepar erhält, welche, mit Wasser befeuch-
tet, auf Silber leicht erkannt wird; man weiss aber dabei nicht, ob
man es mit einem Sulphuret oder Sulphat zu thun hat. Bei vie-
len Sulphureten entscheidet zwar die Entwicklung der schwefligen
Säure beim Erhitzen in einer offenen Glasröhre, bei Verbindungen
aber, wie z. B. Hauyn, Helvin etc., welche nur eine sehr gering
Menge von Sulphuret enthalten, ist ein Erkennen auf diese Weise
nicht möglich. Nach einigen Versuchen, die ich hierüber ange-
stellt habe, dürfte folgendes Verfahren dem Zwecke entsprechen,
welches, so naheliegend und einfach es auch ist, gleichwol bisher
nicht angewandt wurde. Um ein Sulphuret oder eine dergleichen
enthaltende Verbindung von einem Sulphat oder einer sulphathal-
tigen Mischung zu unterscheiden, kocht man die fein geriebene
Probe mit Kalilauge in einer Porcellanschale ein und erhitzt bis

zum anfangenden Schmelzen des Kali's, oder man schmilzt geradezu die Probe mit Kalihydrat im Platinlöffel vor dem Löthrohre. Die Masse wird dann mit wenig Wasser aufgelöst und filtrirt. In das Filtrat stellt man eine blanke Silberspatel, und im Falle ein Sulphuret in der Probe vorhanden, zeigt sich oft sogleich, manchmal erst nach einigen Stunden die hepatische Reaction. Bei sehr kleinen Mengen kann man den Platinlöffel mit dem Flusse in ein Gläschen mit etwas Wasser stellen und die Silberspatel dazu. Das auf diese Weise anlaufende Silber wird durch Reiben mit Leder und gebranntem Kalk leicht wieder blank gemacht. Es versteht sich, dass Sulphate bei dieser Behandlung keine Reaction auf das Silber hervorbringen; ich konnte aber die Reaction deutlich am Hauyn von Albano, am Helvin, am Lasurstein und künstlichen Ultramarin und natürlich um so mehr an den Kiesen und Blenden wahrnehmen.

8) *Ueber den einaxigen Glimmer von Bodenmais.*

Es findet sich am Silberberg bei Bodenmais ein schwarzer, in dünnen Blättern bouteillengrüner Glimmer, welcher sich optisch einaxig verhält. Auch das Kennzeichen, dass er von kochender Schwefelsäure zersetzt wird, bezeichnet ihn als einaxigen Glimmer, da nach meinen Erfahrungen der zweiaxige nicht zersetzt wird. Das specifische Gewicht, nach dem Auspumpen der Luft bestimmt, ist 2,70.

Die Analyse wurde auf nachstehende Weise ausgeführt.

30 Gran wurden mit kaustischem Kali aufgeschlossen und die Masse mit Wasser ausgelaugt, *a*. Die Lauge wurde mit Zusatz von Salmiak und kohlensaurem Ammoniak eingedampft. Der geringe Niederschlag wurde mit dem in Wasser unlöslichen Rückstande *a* vereinigt. Die Lauge wurde hierauf mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht und dann in einer Flasche nach Zusatz von Aetzammoniak und salzsaurem Kalk verschlossen. Es bildete sich ein sehr geringer Niederschlag, welcher mit Schwefelsäure in einer Glasröhre keine merkliche Spur von Flusssäure gab, sondern aus einer Spur von Kieselerde bestand.

Der Rückstand *a* löste sich in Salzsäure vollkommen auf. Die Auflösung wurde abgedampft und die Kieselerde bestimmt. Die saure Flüssigkeit, nach Abscheidung der Kieselerde, wurde mit Aetzammoniak gefällt und filtrirt, *b*. Das Filtrat gab mit klee-

saurem Ammoniak keine Trübung, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak aber ein starkes Präcipitat.

Der Niederschlag *b* wurde in Salzsäure aufgelöst und mit kohlensaurem Baryt gefällt und filtrirt, *c*. Der aufgelöste Baryt wurde mit Schwefelsäure entfernt und dann noch mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak ein merklicher Niederschlag von Talkerde erhalten. Nach der Fällung der Talkerde gab hydrothionsaures Ammoniak kein Präcipitat.

Aus dem Niederschlag *c* wurde die Thonerde mit Kalilauge extrahirt und bestimmt, das Eisenoxyd aber in Schwefelsäure aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt. Es enthielt eine Spur von Kieselerde. Da der Glimmer beim Aufschliessen mit Kali Manganreaction zeigte, so untersuchte ich die phosphorsaure Talkerde darauf, indem ich die Methode der Fällung der Phosphorsäure mit Hülfe von Eisenchlorid und kohlensaurem Kalk anwandte. Die phosphorsaure Talkerde wurde also in Salzsäure aufgelöst und Eisenchlorid zugesetzt, bis der Niederschlag mit kohlensaurem Kalk röthlich gefärbt war, welches als ein Zeichen gilt, dass hinlänglich viel Eisenoxyd vorhanden, um die Phosphorsäure vollkommen zu fällen. Das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein geringes Präcipitat, welches, in Salzsäure aufgelöst und mit Chlorkalk gefällt, vor dem Löthrohr deutliche Manganreaction zeigte. Ich bin überzeugt, dass bei vielen Analysen bittererdehaltiger Mineralien Fehler in Bestimmung eines etwa vorhandenen Mangangehalts gemacht wurden, weil man die dargestellte phosphorsaure Bittererde nicht weiter darauf untersucht hat.

Zur Bestimmung des Alkali's wurden 40 Gran mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel mit mehrmaliger Erneuerung der Säure eingedampft. Die trockne Masse wurde mit Wasser behandelt und filtrirt, *a*. Das Filtrat wurde mit Aetzammoniak versetzt und filtrirt. Der Rückstand *a* wurde mit Salzsäure gekocht und ausgewaschen, dann die bleibenden Blättchen mit Kalilauge von der anhängenden Kieselerde befreit und so der unzersetzte Glimmer geschieden und bestimmt. Das Filtrat von *a* wurde mit salzsaurem Baryt versetzt und filtrirt, dann kohlensaures Ammoniak zugesetzt und abgedampft. Die Salzmasse wurde geglüht, dann mit Kalkwasser behandelt und filtrirt. Der Kalk wurde mit kleesaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, das Filtrat abgedampft und

geglüht. Der Rückstand wurde mit Salzsäure befeuchtet und abermals geglüht. Das Salz zeigte vor dem Löthrohr Spuren von Chlornatrium, erwies sich aber sonst als Chlorkalium. 45 Gran dieses Glimmers verloren bei scharfem Glühen 0,2; die Blätter hatten dabei Glanz und Durchsichtigkeit unverändert behalten.

Das Resultat der Analyse war:

Kieselerde	40,86
Thonerde	15,13
Eisenoxyd	13,00
Talkerde	22,00
Kali	8,83
Wasser	0,44
Spur von Manganoxyd	
	100,26.

Diese Analyse führt zu der für den einaxigen Glimmer gewöhnlichen Formel $\dot{R}_3 \dddot{Si} + \dddot{\bar{R}} \dddot{Si}$.

Der Glimmer kommt in Begleitung von Thoneisengranat und weissem oder farblosem Cordierit vor.

LXIV.

Ueber die Moleculärabänderung des Terpentinöls, welche dasselbe zur leichtern Lösung des Kautschuks geschickt macht.

Von

Bouchardat.

(*Compt. rend. T. XX. p.* 1836.)

Vor ungefähr zehn Jahren wurde ich von einem Fabricanten wasserdichter Stoffe ersucht, das angemessenste Lösungsmittel des Kautschuks aufzusuchen. Man bediente sich damals in England zur Auflösung dieser Substanz entweder des ätherischen Steinkohlentheeröls oder des Kautschuköls.

Ich begann damit, diess Brandöl einem aufmerksamem Studium zu unterwerfen, und ich schied mehrere wohl zu unterscheidende und durch ihren niedrigen Siedepunct merkwürdige

Kohlenwasserstoffverbindungen daraus ab; aber ich überzeugte mich bald, dass, wenn gleich das Brandöl des Kautschuks ein vortreffliches Lösungsmittel für diese Substanz selbst ist, doch sein Preis sich lange seiner fabrikmässigen Anwendung entgegenstellen werde. Das Steinkohlentheeröl hat einen so dauernden hartnäckigen Geruch, es ist so schwer, diesen von den Stoffen zu entfernen, dass ich mich zur Aufsuchung eines andern Lösungsmittels entschloss.

Ich dachte nun zuerst an einen natürlichen Kohlenwasserstoff (das Terpentinöl), welches schon, wie ein Jeder weiss, den Kautschuk löst; ich hoffte, dass sich seine Lösungsfähigkeit vermehren würde, wenn man es durch Hitze modificirte. Der Versuch bestätigte meine Voraussetzung. Wenn man diess Oel ein- oder zweimal über freiem Feuer destillirt, so erhält man ein Lösungsmittel, welches zufriedenstellende Resultate giebt. Ich bemerkte auch, dass man, wenn man diess Oel über Ziegelsteine destillirt, wobei es einer höhern Temperatur ausgesetzt ist, eine Flüssigkeit erhält, welche als Lösungsmittel nur wenig dem Kautschuköl nachsteht.

Der Fabricant, welcher mich um Rath gebeten, bemühte sich, von den Resultaten, welche ich erhalten hatte, Nutzen zu ziehen, und ich machte dieselben, da ich mir das Recht ihrer Veröffentlichung vorbehalten hatte, in meiner Denkschrift über die Destillationsproducte des Kautschuks bekannt, welche im XXIII. Bande des *Journal de Pharmacie* eingerückt ist. Seit dieser Zeit ist das durch eine oder zwei Destillationen über freiem Feuer modificirte Terpentinöl das von den Fabricanten wasserdichter Zeuge in Frankreich und England angewandte Lösungsmittel des Kautschuks. Es musste mir viel daran gelegen sein, die Veränderung zu untersuchen, welche das Terpentinöl durch die Destillation über Ziegelsteine erlitten hatte. Hatte es neue, sehr flüchtige mit dem Oel gemischte Producte gebildet, welche ihm die Fähigkeit ertheilten, das Kautschuk mit Leichtigkeit zu lösen, oder ist es blos eine einfache Molecülärveränderung des Oels? Diese Fragen können jetzt gelöst werden.

Das auf freiem Feuer über Ziegelsteine destillirte Terpentinöl zeigt folgende physische Eigenschaften:

Seine Farbe ist leicht gelblich, sein Geruch ist theilweise der des Thymians, der Naphta und des Terpentinöls; es ist leichter

als das Oel, welches es gebildet hat, so dass, wenn die Dichtigkeit des letztern 0,8736 ist, das Destillat nur 0,8420 zeigt. Es beginnt bei 85° zu sieden, aber die Temperatur erhebt sich fast sogleich auf 154° und bleibt dabei fast gleichmässig stehen. Ich habe versucht, ob es nicht möglich sei, die ersten flüchtigern Partien besonders zu gewinnen, aber ungeachtet der grössten Sorgfalt und der besten Kältemischungen konnte ich nur eine sehr geringe, zu einer Untersuchung nicht ausreichende Menge abscheiden. Fast die ganze Menge des veränderten Oels siedet bei 154°, gleichwie vor der Destillation über Ziegelstein; sein Siedepunct schwankt zwischen 156—158°. Ich habe das veränderte Oel untersucht; seine Zusammensetzung war genau dieselbe des ursprünglichen Oels.

Diese Versuche hatten mich nicht über die Molecülärveränderung aufgeklärt, welche das Terpentinöl zur Lösung des Kautschuks so geeignet gemacht hatte, und ich hatte sie ganz bei Seite gelegt. Als ich aber einen Polarisationsapparat zu meiner Verfügung hatte, beschloss ich, dieselben wieder aufzunehmen. Ich benutzte die letzte Hälfte des Winters, um diese Arbeit auszuführen; der Schnee, welcher lange Zeit dauerte, erlaubte mir, mit Leichtigkeit gute Kältemischungen zu machen, und ich konnte wenigstens theilweise das Einathmen der Oeldämpfe vermeiden, welche mich sehr belästigten, wie ich weiter unten mittheilen werde.

Bei der ersten Arbeit erhielt ich das Oel von einer leicht gelben Farbe und einer Dichtigkeit von 0,8422. In einer Röhre von 199,4 Mm., mit freiem Auge gesehen, war die Abweichung — 19,0°. Durch rothes Glas beobachtet, war die Abweichung — 14,5°. Multiplicirt man die mit freiem Auge beobachtete Drehung mit $\frac{23}{30}$, so erhält man 14,57, was zeigt, dass dieses veränderte Oel auf das polarisirte Licht nach denselben Gesetzen wirkt wie der Bergkrystall, der Zucker u. s. w.

Das Drehungsvermögen, wenn man es aus diesen Beobachtungen ableitet, ist — 8,68°; es ist bei weitem geringer als das, welches das im Handel vorkommende Terpentinöl besitzt, welches ich zu dieser Arbeit verwandt hatte, und welches zeigte — 28,83° *).

*) Ich habe kürzlich das am wenigsten flüchtige Oel untersucht, welches bei der trocknen Destillation des Kautschuks erhalten wird und wel-

Bei einer zweiten Arbeit destillirte ich dasselbe Oel mit gleicher Vorsicht; ich erhielt ein Product von 0,859 Dichtigkeit, welches, mit freiem Auge in einer Röhre von 109,5 Mm. gesehen, auf das Auge eine Abweichung von —16° übte. Multiplicirt man diese Zahl mit $\frac{23}{30}$, so erhält man —12°; woraus sich für das Drehungsvermögen dieses Oels die Zahl —13,02° herleitet.

Bei einer dritten Destillation hatte das Product eine Dichtigkeit von 0,846. Durch eine Röhre von 109,5 Mm. gesehen, war die Abweichung bei freiem Auge — 23°. Multiplicirt man diese Zahl mit $\frac{23}{30}$, so erhält man — 17,63°; woraus sich für das Drehungsvermögen dieses Oels die Zahl 19,03° ableitet.

Man sieht, einige unvermeidliche Verschiedenheiten im Gange der Arbeit haben verschiedene Molecülärzustände ergeben. Diese Unterschiede sind nur durch den optischen Charakter zu erkennen. Ich habe mich überzeugt, dass man diese Abweichungen Mischungen nicht beilegen konnte. In der That, als ich das so veränderte Oel mit vieler Vorsicht destillirte und in einer Röhre von derselben Länge betrachtete, gab mir das erste Product eine Drehung von — 23°, das zweite eine Drehung von — 22°.

Schlüsse. Die Molecülarveränderungen, welche das Feuer in dem Terpentinöl bewirkt und welche es zur leichten Lösung des Kautschuks geeignet machen, können mit der grössten Leichtigkeit mit Hülfe des Polarisationsapparates verfolgt und geschätzt werden.

Das im Handel vorkommende Terpentinöl, welches ich untersucht habe und welches den Kautschuk unvollständig löste, hatte ein Drehungsvermögen von — 28,83°. Nach der Destillation auf freiem Feuer wurde dasselbe — 33,23°, und die Lösungsfähigkeit war vermehrt wie das Drehungsvermögen. Wenn diess Oel in einer höheren Temperatur verändert wird, indem man es über gestossene Ziegelsteine destillirt, so vermehrt sich seine Lösungsfähigkeit noch, aber die Molecülärveränderung wird dann durch eine beträchtliche Verminderung des Drehungsvermögens angezeigt; diess ist dann nicht höher als — 8,68°. Lässt man

---

chem ich den Namen *Heveïn* gegeben habe; es ist ohne Wirkung auf das *polarisirte Licht.*

die Hitze auf das nämliche Oel in verschiedenem Grade einwirken, so erhält man Moleculärveränderungen, welche bei allen Operationen verschieden ausfallen können und welche zu der Annahme einer unbestimmten Zahl isomerischer Zustände einer Substanz von bestimmter Zusammensetzung führen.

Bei der vorigen Untersuchung athmete ich zu verschiedenen Zeiten reichlich genug die Dämpfe des Terpentinöls ein, um physiologische Wirkungen davon zu erfahren, welche ich sorgfältig beobachtete und die ich der Mittheilung werth halte. Ich verweilte gewöhnlich jedes Mal fünf oder sechs Stunden im Laboratorium, dessen Atmosphäre mit dem Oeldampf geschwängert war. Während dieser ganzen Zeit empfand ich nur ein wenig Kopfschmerz, welcher jedoch so gering war, dass er einem unaufmerksamen Beobachter wohl entgehen konnte. Der Puls war regelmässig, der Appetit gewöhnlich. Völlig ausgesprochene Wirkungen begannen erst sich während der Nacht, zur gewöhnlichen Schlafstunde, zu zeigen. Sie bestanden in Folgendem: Schlaflosigkeit, dauernde Aufregung, Wärme der Haut; der Puls erhob sich von 65 zu 86 Schlägen; es trat einige Beschwerde beim Lassen des Urins ein, welcher im hohen Grade den charakteristischen wohlbekannten Geruch besass, dessen Zusammensetzung jedoch keine weitere Aenderung erfahren hatte. Den folgenden Tag trat eine ausserordentliche Steifigkeit, verbunden mit Schwere und Schmerzen in der Nierengegend, auf diese Aufregung ein. Dieser Zustand der Schwäche, der Hinfälligkeit und der Unfähigkeit zur Arbeit hielt zwei oder drei Tage an; dreimal wiederholte ich meine Versuche über das heiss destillirte Oel, und jedesmal erzeugten die nämlichen Ursachen die nämliche Wirkung.

Wenn man betrachtet, dass die Firnissbereiter und die Maler, welche dem Dampfe dieses Oels fortwährend ausgesetzt sind, nicht die Belästigungen erfahren, welche ich empfand, so könnte man glauben, dass es sich um eine specielle Idiosynkrasie handle. Dieser Schluss wird aber durch Folgendes verneint:

Personen, welche ein frisch gemaltes Zimmer bewohnen, bei dessen Anstrich Terpentinöl mit zur Anwendung kam, empfinden einige der Wirkungen, welche ich beschrieben habe. Wenn die Maler davon ausgenommen sind, so hat bei ihnen die Gewohnheit die Empfänglichkeit abgestumpft.

Die Versuche an Pflanzen, an Fischen und an Thieren, die im Wasser leben, welche ich vor zwei Jahren der Academie mitgetheilt habe, beweisen, dass die ätherischen Oele in die erste Reihe der Gifte für diese Wesen gestellt werden müssen. Denn die Thiere, welche im Wasser leben, befinden sich, wenn sie in eine mit dem Oele gesättigte Flüssigkeit gebracht werden, unter denselben Bedingungen wie ein mit Lungen athmendes Thier, welches in einer mit dem Oele geschwängerten Atmosphäre lebt. Die Absorptionsbedingungen sind gleich und auch die beobachteten Wirkungen zeigen viel Aehnlichkeit.

LXV.

Notiz über einige optische Eigenschaften der verschiedenen Terpentine und der daraus destillirten flüchtigen Oele.

Die Herren Guibourt und Bouchardat haben eine Untersuchung über verschiedene Terpentine und Terpentinöle angestellt und deren Ablenkungsvermögen auf den polarisirten Strahl bestimmt. Die dazu angewandten Materiale waren zum Theil aus besonders zuverlässigen und für ihre Aechtheit bürgenden Händen erhalten. Die Ergebnisse, welche im *Journ. d. Pharm.* 3. *Sér.* 4. *Ann.* *Juill.* 1845 eine besondere Abhandlung ausmachen, sind kurz folgende:

1) Der Terpentin von Bordeaux, von Strassburg und von Carolina lenken den polarisirten Strahl nach Links ab, der Terpentin von Canada dagegen nach Rechts.

2) Das Terpentinöl, so wie es in Frankreich im Handel vorkommt, welches von *Pinus maritima* gewonnen wird, weicht in seinem Molecülärzustande je nach seiner Darstellung sehr ab, es lenkt den polarisirten Strahl zwar stets nach Links, aber mit sehr verschiedener Intensität.

3) Man muss die Oele, welche man von verschiedenen Terpentinarten erhält, unterscheiden, da sie in ihrem Molecülärzustande grosse Differenzen zeigen.

Die Oele, welche man durch Destillation des Terpentins von *Larix europaea D. C.* und von *Abies pectinata* erhält, lenken den polarisirten Strahl ebenfalls nach Links ab, jedes aber mit verschiedener Intensität und viel geringer als das Oel von *Pinus maritima*.

Das Terpentinöl des englischen Handels, durch Destillation des Carolinischen Terpentins von *Pinus taeda* erhalten, lenkt das polarisirte Licht nach Links ab, während der Terpentin, aus dem es destillirt ist, dasselbe nach Rechts ablenkt.

LXVI.

Wiedergewinnung des Goldes aus dem Rückstande der zu der galvanischen Vergoldung gedienten Goldcyankaliumlösung.

Von

R. Böttger.

(Aus dem nächstens erscheinenden 3. Hefte meiner „Beiträge zur Physik und Chemie.“)

Seitdem die Vergoldung auf galvanischem Wege sich überall Eingang verschafft und gegenwärtig sowohl in Fabriken wie in Werkstätten heimisch geworden, hat sich auch das Bedürfniss herausgestellt, sich nach einem Verfahren umzusehen, welches geeignet sein möchte, aus den bereits erschöpften und unwirksam gewordenen Vergoldungsflüssigkeiten selbst die geringsten Spuren noch rückständigen Goldes wieder zu gewinnen. Die bis jetzt bekannt gewordenen Vorschläge, z. B. solche Rückstände im stark angesäuerten Zustande mit *Zink* oder mit *Schwefelwasserstoffgas* zu behandeln, scheinen sich noch nicht die Gunst der Techniker erworben zu haben, denn überall hört man diese noch klagen, dass alle bisher empfohlenen Mittel nicht einfach und praktisch genug seien. Ich nehme daher keinen Anstand, ein Verfahren hier mitzutheilen, welches ich nach mehrfach angestellten Versuchen als das *allerwirksamste*, *wohlfeilste* und *zuverlässigste* erkannt habe. Besitzer von Goldwaarenfabriken, in denen nicht selten sehr bedeutende Quantitäten solcher unwirksam gewordener Vergoldungs-

flüssigkeiten vorräthig sind, werden mir es sicherlich Dank wissen, wenn ihnen nach Befolgung meiner Vorschrift ein Vortheil erwächst, den sie vielleicht bis dahin für ganz verloren und unzugänglich gehalten hatten. Man vergesse aber nicht, dass diese Methode nur auf solche Vergoldungsflüssigkeiten anwendbar ist, zu deren Bereitung man sich des *Cyankaliums* bedient hatte.

Um, wie gesagt, jede Spur rückständigen Goldes aus solchen Flüssigkeiten wieder zu gewinnen, verfahre man folgendermaassen. Man dampfe die Flüssigkeiten über freiem Kohlenfeuer bis *zur Trockne* ab, pulvere den trocknen Salzrückstand recht fein und vermenge ihn mit einem gleichen Volumen ebenfalls fein gepulverter *Bleiglätte*, bringe hierauf das Gemisch in einen hessischen Schmelztiegel, bedecke diesen mit einem gut passenden Ziegelsteine und erhitze ihn, etwa in einem gewöhnlichen Steinkohlenofen, bis zur starken Rothgluth. Nach vollständigem Erkalten zerschlage man den Tiegel, trenne die aus einem einzigen Stücke bestehende Metallmasse (die Gold-Bleilegirung) mittelst eines Hammers von der sie umgebenden Salzmasse (die grösstentheils aus cyansaurem Kali besteht) und behandle sie in der Wärme mit *reiner* Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.; diese löst das Blei auf, während alles Gold, in Gestalt eines gelblich-braunen lockeren Schwammes, ungelöst zurückbleibt.

LXVII.

Leichte Gewinnung des Chromkalialauns.

Von

R. Böttger.

Den Chromkalialaun, dessen Gewinnung bisher nicht selten von mancherlei Zufälligkeiten abhing, erhält man sehr leicht in grossen, schön ausgebildeten Krystallen, wenn man folgendermaassen verfährt. Man löse 3 Gewichtstheile doppelt-chromsaures Kali in 12 Theilen Wasser auf, füge hierzu 4 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure, lasse das Gemisch erkalten und setze *hieraufdie* damit gefüllte Porcellanschale auf kaltes Wasser oder

noch besser in eine aus gewöhnlicher Salzsäure und unverwittertem Glaubersalz bereiteten Kältemischung, füge jetzt, unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe, nach und nach, so dass eine Erhitzung der Flüssigkeit möglichst vermieden werde, so lange 80procentigen Weingeist hinzu, als noch ein schwaches Aufbrausen und eine Entwickelung von Aldehyd- und Aetherdämpfen bemerkbar ist, überlasse dann das mit einer Holzplatte bedeckte Gemisch 24 Stunden der Ruhe. Nach dieser Zeit wird sich eine bedeutende Menge eines feinen krystallinischen grauviolett aussehenden Pulvers auf dem Boden und den Innenwänden der Porcellanschale abgesetzt haben, von dem man durch vorsichtiges Abschütten die darüber stehende Flüssigkeit entfernt. Das krystallinische Pulver bringe man nun auf ein Papierfilter, süsse es hier so lange mit kaltem Wasser aus, bis es eine rein violette Farbe angenommen und das durchlaufende Wasser eine gleiche Farbennüance zeigt. Hierauf löse man das Pulver bei einer + 28° *R. nicht übersteigenden Temperatur* in möglichst wenigem Wasser auf, stelle das Gefäss an einen kühlen Ort auf einen schlechten Wärmeleiter (einen Strohkranz oder eine Pappschachtel) und bedecke es mit einer Holzplatte. Schon nach Verlauf von 24 Stunden wird man eine Menge grosser und zum Theil recht schön ausgebildeter Krystalle aus der Flüssigkeit herausnehmen können.

Literatur.

De genesi adipis in animalibus. Dissertatio inauguralis medica quam scripsit J. H. Meckel ab Hemsbach. Halis apud Schwetschke et filium. 1845.

Die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustande mit besonderer Berücksichtigung ihres technischen und analytischen Theiles. Dargestellt von A. Schrötter, Professor etc. 2 Theile mit vielen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. 1. Heft. Bogen 1—10. Wien 1845. Verlag von J. G. Heubner.

Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Von Mulder. 5. Lieferung.

Handbuch der Chemie. Von Leop. Gmelin. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zweiter Abdruck. 1. Bd. 1. u. 2. Lieferung. Heidelberg, bei C. Winter. 1845.

Die Contact-Theorie, vertheidigt gegen Faraday's Abhandlung: „Ueber die Quelle der Kraft in der Volta'schen Säule." Von Dr. Poulsen. Inaugural-Dissertation. Heidelberg, bei Winter.

Chemie der organischen Verbindungen. Von Carl Löwig, Dr. der Med. u. Phil., Prof. d. Chemie etc. Erster Band. (Bog. 19—44.) Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zürich, Verlag des literar. Comptoirs. 1845.

Zweites Supplement zu dem Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie. Von C. Rammelsberg, Dr. d. Phil., Privatdocent an der Universität zu Berlin etc. Berlin 1845. Verlag von C. G. Lüderitz.

Lehrbuch der chemischen Technologie. Von Dr. F. Knapp. 5. Lief. Braunschweig, bei Vieweg.

Handwörterbuch der Chemie u. Physik. 2. Bandes 2. Hälfte. (Ho—K.) Mit eingedruckten Holzschn. gr. 8. (S. 401—622.) Berlin, Simion. Geh. 1⅓ Thlr.

Heine, C. J., königl. preuss. Berg-Guardein in Eisleben, chemische Untersuchung der Soolen, Salze, Gradir- und Siede-Abfälle von sämmtlichen Salinen, welche von dem königl. preuss. Oberbergamt für Sachsen und Thüringen ressortiren. gr. 8. (27½ Bog.) Berlin, Reimer. 1¾ Thlr.

Aus dem Archiv für Mineralogie etc. Bd. XIX. besonders abgedruckt.

Redtel, R. G., Scheider an der Goldscheideanstalt zu Frankfurt a. M., praktische Anleitung für den ersten Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse der gewöhnlichsten Verbindungen. Für Anfänger bearbeitet. 8. (IV u. 49 S.) Frankfurt a. M., Zimmer. Geb. ⅓ Thlr.

Hausmann, Joh. Friedr. Ludw., Prof. zu Göttingen etc., Handbuch d. Mineralogie. 2. Th. (System u. Geschichte d. Mineralkörper.) 1. Abth. 2. gänzlich umgearbeitete Ausgabe. gr. 8. (352 S.) Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht. Geh. 1⅝ Thlr.

Popp, Dr. Carl, ausübender Arzt zu Regensburg, Untersuchungen über die Beschaffenheit des menschlichen Blutes in verschiedenen Krankheiten. gr. 8. (VIII u. 104 S.) Leipzig, O. Wigand. Geh. ⅝ Thlr.

LXVIII.

Untersuchung über das Salicin.

Von

Piria.

(*Annal. de Chim. et de Phys. III. Série. Juillet* 1845.)

Bei dem gegenwärtigen Standpuncte der Chemie kann man organischen Substanzen in zwei bestimmte Classen theilen. der einen Classe angehörigen Körper haben eine constantere sammensetzung und sind oft flüchtig, sie gleichen den binären rbindungen der unorganischen Chemie, während die der zwei- Classe nicht flüchtig, von mehr complexer Zusammensetzung den Doppelsalzen der unorganischen Chemie analog sind und Reagentien leicht angegriffen werden. Diese Verschieden- in letzterer Beziehung ist es, auf welche ich die Chemiker onders aufmerksam zu machen wünschte.

Die Körper der ersten Abtheilung geben bei ihrer Zersetzung s nur ein einziges Product, welches in einer einfachen Bezie- g zu der ursprünglichen Substanz steht. Die Alkohole, die gsäure, die Benzoësäure, die Buttersäure, das Benzin und fast Kohlenwasserstoffe geben Beispiele des Verhaltens der erste- Gruppe.

Wenn es sich im Gegentheil um die Producte einer complexe- Substanz, welche selbst aus einfacheren besteht, handelt, so es dieselben, welche die Bestandtheile jener Substanzen für mit denselben Reagentien hervorbringen würden. So erhält , wenn man die Fette der zersetzenden Einwirkung der Basen, Säuren, der Destillation u. s. w. aussetzt, stets zwei Reihen Zersetzungsproducten, deren eine der fetten Säure und deren ere dem Glycerin angehört. Eben so giebt die Mandelsäure ihrer Zersetzung durch eine grosse Zahl verschiedener Ein- kungen stets die Producte der Ameisensäure und des Bitter- ndelöls. Kurz, es geht aus den einfacheren Körpern nur eine ihe von Producten hervor, während die zusammengesetzten so le mit sich bringen als sie einfachere enthalten.

Das Studium der Metamorphosen der organischen Körper n *mithin sehr viel Aufschluss* über die nähere Constitution

derselben geben, indem dieselben für die organische Chemie [...] sind, was die Reactionen für die unorganische Chemie.

Betrachtungen dieser Art führten mich darauf, das Salicin [...] eine Verbindung zweier verschiedener Substanzen zu betracht[...] welche unter dem Einflusse der Reagentien die zahlreichen K[...] per ihrer Zersetzungen liefern.

So ist bekannt, dass das Salicin durch concentrirte S[...] tersäure in Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure, durch [...] dünnte Säuren in Saliretin und Zucker, durch schmelzendes [...] in Salicylsäure und Oxalsäure, und durch Chromsäure in Sali[...] wasserstoff, Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt wird. [...] Körper aber, welcher unter dem Einflusse schwacher Säuren [...] in Saliretin verwandelt, kann nicht zugleich Traubenzucker er[...] gen, und eben so wenig ist die Substanz, welche sich [...] schmelzendes Kali in Oxalsäure verwandelt, dieselbe, we[...] Salicylsäure u. s. w. erzeugt. Alle diese Thatsachen führen [...] der Annahme, dass das Salicin zwei Substanzen verschied[...] Natur enthält, wovon die eine den Zucker, die Oxalsäure, [...] Kohlensäure und Ameisensäure, die andere dagegen die Koh[...] stickstoffsäure, das Saliretin und den Salicylwasserstoff herv[...] bringt.

Diese Betrachtungen bewogen mich, das Studium des Sali[...] wieder aufzunehmen, um seine wahre Constitution und den [...] sprung seiner zahlreichen Zersetzungsproducte aufzuklären. [...] Thatsachen, welche ich mittheilen werde, lösen, wie ich ho[...] diese Frage auf eine genügende Weise.

Indem ich nun die durch Säuren veranlasste Metamorph[...] des Salicins in ihrem ganzen Verlaufe von Neuem studirte, üb[...] zeugte ich mich bald, dass das Saliretin nicht unmittelbares P[...] duct des Salicins sei, sondern dass es erst aus einer zweiten S[...] stanz, die sich gleich zu Anfang der Einwirkung bildet, d[...] längere Einwirkung der freien Säure gebildet wird. Setzt [...] in der That, statt das Salicin mit verdünnter Salzsäure [...] Schwefelsäure zu kochen, es nur so lange der Einwirkung [...] Hitze aus, bis es sich anfängt zu trüben, so erhält man eine Fl[...] sigkeit, welche, wenn man sie mit kohlensaurem Kalke neutr[...] sirt hat, Eisenoxydsalze sehr dunkelblau färbt. Der neu entst[...] dene Körper, welchem diese Reaction angehört, ist in Aether [...] löslich und kann mit Hülfe desselben seiner wässerigen Lös[...]

tzogen werden. Aus dieser Auflösung krystallisirt er in perl-
atterglänzenden Nadeln. Ich nenne diesen Körper zur Erinne-
ng an seinen Ursprung *Saligenin*.

Zersetzung des Salicins durch Synaptas.

Der vorhin angegebene Versuch zeigt zwar, dass freie Säuren
s Salicin zunächst in Saligenin verwandeln und dass dieses dann
i fortgesetzter Einwirkung der Säure in Saliretin übergeht; aber
se Art und Weise der Darstellung des Saligenins ist unzweck-
ssig, weil ein grosser Theil desselben dabei in Saliretin über-
ht.

Das Synaptas ist dagegen ein Körper, welcher diese Zer-
zungsweise ohne Gefahr weiterer Umwandlung dieses Körpers
ranlasst. Die Methode der Darstellung dieses Körpers ist
lgende.

Man vertheilt 50 Theile sehr fein gepulvertes Salicin in
10 Theilen Wasser und fügt zu diesem Gemenge etwa 3 Theile
ch der Methode von Robiquet dargestelltes Synaptas. Das
nze bringt man in eine Flasche, schüttelt es gehörig und setzt
10—12 Stunden lang in ein Wasserbad, welches man constant
f 40° erhält. Während dieser Zeit verwandelt sich das Salicin
llständig in Saligenin und Traubenzucker. Bei den vorge-
hriebenen Gewichtsverhältnissen genügt die Wassermenge nicht
ir Auflösung des Saligenins, es krystallisirt in kleinen angehäuf-
n Rhomboëdern heraus. Um auch den in Wasser gelösten
heil zu bekommen, schüttelt man die Flüssigkeit mit ihrem glei-
en Volumen Aether, trennt den Aether und wiederholt diese Ope-
tion noch einmal und dampft die ätherischen Lösungen ab. Der
ch dem Abdampfen bleibende Rückstand erstarrt krystallinisch
d stellt eine grossschuppige perlmutterglänzende Masse vom
sehen des Cholesterins dar. Nach 2—3maligem Umkrystalli-
ren und Trocknen zwischen vielfachem Fliesspapier ist das Sali-
nin vollkommen rein. An der Stelle des Synaptas kann man
ne Emulsion von süssen Mandeln nehmen, die Zersetzung ist
bei ganz dieselbe, aber die Resultate waren deshalb nicht be-
edigend, weil die Aetherlösung gefärbt und mit dem fetten Oele
laden war. Man könnte eine Emulsion anwenden, aus welcher
an das Caseïn durch Essigsäure gefällt hätte; allein die Opera-
on mit *reinem Synaptas gelingt* am besten.

Erhitzt man die wässerige Flüssigkeit, nachdem man Saligenin daraus genommen hat, so coagulirt das Synaptas. Flüssigkeit hinterlässt bei gelindem Verdampfen einen Sirup, welcher nach Verlauf mehrerer Tage in weissen, Warzen krystallisirt. Diese krystallisirte Substanz fängt, man sie mit Bierhefe versetzt, sogleich an zu gähren; überhaupt alle Eigenschaften des Zuckers.

Das Saligenin krystallisirt häufig in perlmutterglän rhombischen Tafeln, welche sich fettig anfühlen und von zeichneter Schönheit sind. Oft krystallisirt es auch in weissen opaken Massen, welche aus glänzenden und schill Blättchen zusammengesetzt sind. Wenn man es durch Abk der heiss gesättigten Lösungen erhält, nimmt es die erstere, freiwilligen Verdampfen dagegen nimmt es die letztere Form

Bei 22° erfordert das Saligenin sein 15faches Gewicht W zur Auflösung, in heissem Wasser ist es dagegen fast in je Verhältnisse löslich. Die wässerige Lösung ist etwas dic und schäumt beim Schütteln wie eine Seifenlösung. Es i Weingeist leicht löslich, eben so in Aether, letzterer entzieh sogar der wässerigen Lösung. Verdünnte Säuren verwandeln in der Wärme in Saliretin und zwar in kürzerer Zeit als Salicin.

Um auszumitteln, ob sich hierbei noch andere Producte den, habe ich folgenden Versuch angestellt.

Nachdem 6 Grm. Saligenin in einem Wasserbade in schwac Salzsäure gelöst und erhitzt worden, das erzeugte Saliretin trennt und die Flüssigkeit filtrirt war, wurde sie von Neuem hitzt. Sie trübte sich ein wenig, wurde wiederum filtrirt erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Erhitzen trübte. Beim Verdampfen zur Troc erhielt ich eine Spur eines zerfliesslichen Rückstandes, von sammenziehendem und sehr bitterem Geschmack, welcher k 36 Milligrm. wog.

Hieraus ist ersichtlich, dass dieser geringe Rückstand nur ei Product der weiteren Einwirkung der Säure auf das Saliretin ist da seine Quantität in keinem Verhältniss zur angewandten Meng des Saligenins steht. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Sali*genin tief* roth, genau so wie das Salicin.

Mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Saligenin Kohlenstickstoffsäure, es entwickeln sich dabei Kohlensäure Stickoxydgas.

Zu verdünnter Salpetersäure verhält sich dieser Körper ars; schon in der Kälte färbt sich die Flüssigkeit tief roth man bemerkt Tropfen einer harzartigen Substanz. Setzt man sser dazu, so scheidet sich noch eine Quantität derselben Sub- z aus und man bemerkt zu gleicher Zeit den Geruch vom Sali- asserstoff. Nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kalk färbt die Flüssigkeit mit Eisenchlorid dunkel violett. Bei der illation der vorigen neutralen Flüssigkeit erhält man ein mil- es Wasser, welches den gewürzhaften Geruch des Salicyl- serstoffes und eine gelbliche Farbe hat; es setzt beim Abküh- lange gelbe Krystallnadeln ab, wovon ich aber nicht genug Untersuchung erhalten konnte.

Setzt man Saligenin im leeren Raume neben Schwefelsäure, verliert es kein Wasser, aber es verflüchtigt sich in geringem sse, denn die Schwefelsäure überzieht sich mit einer rothen it.

Schmilzt man Saligenin, so zerfliesst es zu einer klaren durch- htigen Flüssigkeit, welche krystallinisch erstarrt. Taucht man das geschmolzene Saligenin ein Thermometer, so bleibt dieses ährend des Erstarrens constant auf 80°. Erhitzt man es in ner Retorte auf 100°, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil und tzt sich an der Wölbung der Retorte in sehr dünnen schillern- en Blättchen an. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, es twickelt Wasserdampf und Salicylwasserstoff. Letzterer ent- eht gewiss unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft. Hat an es auf 140—150° erhitzt, so erstarrt es nur äusserst lang- m; erhitzt man es noch mehr, so verliert es die Eigenschaft, im Erstarren zu krystallisiren. Bei endlich lange fortgesetzter Inwirkung der Wärme wird es zu einem gelben bernsteinähn- hen Harze mit allen Eigenschaften des Saliretins.

Bei gewöhnlicher Temperatur ändert Kali das Saligenin nicht, nnoch scheint es sich damit zu verbinden. Wenigstens erhält an, wenn man zur Lösung des Saligenins einige Tropfen Kali tzt und die Flüssigkeit mit Aether schüttelt, keine Spur eines ückstandes beim Verdampfen desselben, während, wenn man das

Kali zuvor mit einer Säure neutralisirt hat, man viel Saligenin daraus ausziehen kann.

Kocht man die wässerige Lösung des Saligenins mit Kali, so verwandelt es sich in ein Harz, welches man durch Säuren daraus fällen kann.

Wenn man endlich Saligenin mit Kali schmilzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und die Masse wird weiss.

Löst man den Rückstand und neutralisirt man ihn mit einer Säure, so erhält man Flocken von einem krystallinischen Niederschlage; diese Krystalle haben alle Eigenschaften der Salicylsäure.

Ammoniak löst das Salicin in der Kälte, ohne es merklich zu ändern; lässt man aber die Lösung am Luftzutritt stehen, so färbt sie sich nach einigen Stunden grün. Diese Färbung ist aber sehr wenig constant. Säuren ändern sie in Rosenroth, Alkalien bringen die ursprüngliche wieder hervor. Beim Erhitzen verschwindet diese grüne Farbe und erscheint in dem Maasse, als die Flüssigkeit erkaltet, wieder.

Viele oxydirende Körper verwandeln das Saligenin bei Anwendung von Wärme in Salicylwasserstoff. Vorzugsweise üben Chromsäure, zweifach-chromsaures Kali und Silberoxyd diese Wirkung aus. Quecksilberoxyd ist darauf ohne Wirkung, und ein Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure liefert nur Kohlensäure und Ameisensäure ohne Salicylwasserstoff, woraus es sich erklärt, dass das Salicin unter diesen Umständen ebenfalls keinen Salicylwasserstoff liefert.

Das Saligenin ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht. Mengt man es aber mit Platinschwarz und setzt es dann der Luft aus, so verwandelt es sich schnell in Salicylwasserstoff. Beim Reiben des Gemenges in einem Mörser bemerkt man sogleich den charakteristischen Geruch und nach kurzer Zeit ist alles Saligenin in Salicylwasserstoff umgewandelt. Diese Umsetzung erklärt sich leicht aus den Formeln, indem das Saligenin $C_{14} H_8 O_4$ und der Salicylwasserstoff $C_{14} H_6 O_4$ ist und sich mithin nur durch 2 Aeq. Wasserstoff unterscheidet. Der Sauerstoff der Luft nimmt unter obigen Umständen diese beiden Aeq. Wasserstoff heraus.

Nach diesen Thatsachen blieb noch übrig zu ermitteln, ob der Salicylwasserstoff das einzige Product dieser Metamorphose sei. *Zu dem* Ende stellte ich folgende Versuche an. In ein graduirtes,

mit Sauerstoff gefülltes Rohr brachte ich ein so eben bereitetes Gemenge von Saligenin und Platinschwarz. Nach eingetretener Reaction, wodurch das Gas vermindert wurde, war dieser Gasrückstand durchaus nicht durch Kalilauge absorbirbar. Der Sauerstoff ist mithin ohne alle Kohlensäureentwickelung aufgenommen. ch löste ausserdem noch 7 Grm. Saligenin in Wasser und setzte ine Mischung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure inzu und erhielt das Gemenge bei 40—50°. Vom ersten Moment er Einwirkung an wurde der Geruch vom Salicylwasserstoff beerklich und die Farbe der Flüssigkeit fing an dunkler zu werden. ach Verlauf einiger Tage war sie durchaus grün geworden. Die lüssigkeit wurde nun nicht ganz vollständig mit Kali gesättigt nd bei einer Temperatur, die nie 100° überschritt, abgedampft. arauf wurde überschüssiges kohlensaures Kali dazu gesetzt, das efällte Chromoxyd abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne verampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist vielfach ausgezogen, e weingeistigen Auszüge wurden vereinigt und abgedampft; sie nterliessen nur eine Spur eines Rückstandes von den Eigenschafn des salicylwasserstoffsauren Kali's. Der in Weingeist unlöshe Salzrückstand bestand aus schwefelsaurem, kohlensaurem und romsaurem Kali und Chromoxyd. Er enthielt keine Spur einer ganischen Materie.

Da nun die oxydirenden Körper die Umwandlung des Saligens in Salicylwasserstoff ohne Bildung eines andern Kohlenstoff thaltenden Körpers bewirken, so muss der Salicylwasserstoff ch wie das Saligenin 14 Aeq. Kohlenstoff enthalten. Die Forel des Saligenins $C_{14} H_8 O_4$ findet man ausserdem noch durch le daraus abgeleiteten Körper bestätigt.

Die wässerige Lösung des Saligenins wird nicht durch salpersaures Silber oder essigsaures Blei verändert. Basisch-essigures Bleioxyd fällt daraus eine Bleiverbindung. Die Zusamensetzung dieses Niederschlages wurde aber bei wiederholten ersuchen nicht constant gefunden und konnte zur Bestimmung s Atomgewichtes der Säure nicht benutzt werden.

Eisenoxydsalze färben die wässerige Auflösung sehr stark au. Diese Farbe verschwindet unter dem Einflusse von Säuren, lor und Wärme sehr schnell. Versuche, diese blaue Verbinng durch Fällen aus weingeistiger oder ätherischer Lösung mit denselben Flüssigkeiten gelöstem Eisenchlorid zu erhalten,

zeigten, dass auf diesem Wege jene blaue Färbung gar nicht eintrat. Diese Reaction der Eisenoxydsalze auf Saligenin findet mithin nur in wässerigen Lösungen statt.

Das Saligenin wird äusserst leicht vom Chlor angegriffen, es entwickelt sich dabei Salzsäure und es bildet sich eine harzige Substanz, die zuerst gelb ist und dann allmählig in Roth übergeht und fest wird, indem sie zu einer kleinkrystallinischen Masse erstarrt. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wird diese wieder flüssig und roth.

Das Saligenin ist sehr schwierig zu verbrennen. Die Analyse ist deshalb ohne Anwendung von Sauerstoff unmöglich; die Umwandlung desselben in Saliretin bei Einwirkung von Wärme erklärt dieses genügend, da dessen Verbrennung mit blossem Kupferoxyd eben so schwierig auszuführen ist. Unter Beobachtung vieler Vorsicht erhielt ich die folgenden Resultate:

I. 0,3585 Saligenin gaben 0,216 Wasser und 0,800 Kohlensäure.

II. 0,2385 derselben Substanz gaben 0,1401 Wasser und 0,591 Kohlensäure.

III. 0,318 Substanz gaben 0,1905 Wasser und 0,7845 Kohlensäure.

In Procenten betragen diese Resultate:

	I.	II.	III.	Berechnet.
C_{14} =	67,55	67,57	67,27	67,74
H_8 =	6,68	6,54	6,65	6,45
O_4 =	25,77	25,89	26,08	25,81.

Die Formel $C_{14} H_8 O_4$, welche sich für das Saligenin aus allen Reactionen bestätigt, zeigt, dass sie dieselbe Zusammensetzung ausdrückt, welche Pelletier und Deville für den Guajacylwasserstoff fanden, welcher durch Destillation des Guajacharzes dargestellt wurde. Zu diesem Körper steht das Saligenin mithin in demselben Verhältnisse wie das Benzoïn zu dem Bittermandelöl.

In meiner früheren Arbeit hatte ich gezeigt, dass die Säuren bei Anwendung von Wärme das Salicin in Traubenzucker und Saliretin umwandelten; es war mir trotz allen Bemühungen unmöglich geblieben, die wahre Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln.

Indem ich nun kürzlich die Beobachtung machte, dass das Saligenin sich durch Säuren in Wasser und Saliretin zerlege, versuchte ich die Zusammensetzung dieses letzteren Körpers, von der Zusammensetzung des Saligenins ausgehend, durch Bestimmung der dabei ausgetretenen Wassermenge auszumitteln. Bei einem Versuche der Art gaben 1,044 Saligenin bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure 0,8835 bei 120° getrocknetes Saliretin. In Procenten beträgt dieses einen Wasserverlust von 15,39. Berechnet man für das Saligenin einen Wasserverlust von:

1 Aeq.,	so beträgt	dieser	in Procenten		7,26
2 —	—	—	—		14,52
3 —	—	—	—		21,78.

Wenn man dabei die geringe Menge jener oben erwähnten bittern Materie, die sich bei dieser Reaction bildet, mit in Rechnung ziehen könnte, so würde gewiss kaum eine Differenz zwischen dem gefundenen Resultate eines Verlustes von 15,39 und dem einem Verluste von 2 Aeq. entsprechenden berechneten von 14,52 stattfinden, welche ohnehin so wenig beträgt, dass diese Formel weiter nicht zu bezweifeln ist. Die Formel des Saligenins = $C_{14} H_8 O_4 - H_2 O_2$ giebt Saliretin = $C_{14} H_6 O_2$.

Das Saliretin ist mithin mit dem Benzoïn und dem Bittermandelöl isomer.

Meine alten Analysen stimmen nicht mit dieser Zusammensetzung überein, die Substanz, welche ich bearbeitete, enthielt gewiss Wasser, weil sie von mattem Ansehen war. Bei meiner neuen Untersuchung fand ich, dass das Saliretin, wenn es alles Wasser verloren hat, durchaus klar ist, und dass man es zu dem Ende sehr lange Zeit bei 170° trocknen muss.

Leitet man Chlor in die concentrirte Lösung des Saligenins, so wird die Flüssigkeit schnell trübe, es scheidet sich eine Art flüssiges Harz aus, dessen Farbe zuerst gelb ist und dann roth wird. Es ist gut, diese Operation in einem Glase mit eingeschliffenem Glasstöpsel vorzunehmen und die Flüssigkeit oft mit dem Chlorgase zu schütteln. Die Flüssigkeit wird immer mehr und mehr sauer durch Salzsäure, es bildet sich ein weisser, voluminöser und krystallinischer Niederschlag und zugleich wird jenes Harz zu einer festen, rothen und krystallinischen Masse.

Das Hauptproduct dieser Reaction ist eine feste krystallinische Substanz, diese ist aber mit einer öligen röthlichen Materie verunreinigt.

Die Reinigung dieser krystallinischen Substanz ist fast unmöglich und ich gelangte nur auf einem sehr unvollkommenen Wege dazu. Es schien mir noch am besten zu gelingen, als ich das rohe Product über concentrirter Schwefelsäure rectificirte. Der grösste Theil jener öligen Materie wird dabei unter Entwickelung von Salzsäure und schwefliger Säure zerstört. Der krystallisirte Körper destillirt ohne Veränderung. Nach drei- bis viermaliger Destillation ist der zuerst rothe Körper nur noch gelblich, man schmilzt und schüttelt ihn mit Wasser, welches man so oft erneuert, als es sich noch purpurn färbt, und destillirt die Substanz dann noch einige Male für sich.

In diesem Zustande ist die frisch bereitete Substanz halb durchsichtig und fast farblos. Sie hat einen unangenehmen und anhaftenden Geruch. Wenn man sie eine Zeit lang in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt hat, so findet man sie an den Gefässwänden und der Substanz selbst krystallinisch angeflogen. Sie ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich und löst sich kaum in siedendem Wasser. In Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist sie im Gegentheil sehr leicht löslich, eben so in Kali; die Lösung in Ammoniak ist gelb und giebt beim Abdampfen gelbe Krystalle.

Bei einer Temperatur von 58° schmilzt diese Substanz zu einer dem Olivenöle ähnlichen Flüssigkeit. Bei 256° kocht sie ohne Temperaturerhöhung im Verlaufe des Siedens. Gegen das Ende wird sie ein wenig schwarz und hinterlässt eine Spur Kohle. Ihr Dampf entzündet sich leicht und verbrennt mit grüngeränderter Flamme, welche Salzsäuredampf verbreitet. Man sieht aus diesen Reactionen, dass dieser Körper nichts Anderes als Chlorophenissäure ist. Die Elementaranalyse gab genau die Zusammensetzung $C_{12} H_2 Cl_3 O + HO$. Diese Resultate sind folgende:

I. 0,2435 Substanz gaben 0,041 Wasser und 0,3195 Kohlensäure.

0,271 derselben Substanz gaben 0,583 Chlorsilber.

II. 0,2595 Substanz einer zweiten Darstellung gaben 0,0425

Wasser und 0,345 Kohlensäure, und 0,298 derselben Substanz 0,6505 Chlorsilber.

In Procenten:

	I.	II.	Berechnet.
C =	35,78	36,04	36,50
H =	1,87	1,82	1,52
Cl =	53,07	53,85	53,86
O =	9,28	8,29	8,12.

Constitution des Salicins.

Die vorhin mitgetheilten Versuche scheinen mir auf eine einleuchtende Weise darzuthun, dass die durch die Spaltung des Salicins erhaltenen Producte schon in demselben gebildet vorhanden sind. Bemerkt man in der That, dass bei allen Reactionen des Salicins stets die Metamorphosen des Zuckers und des Saligenins auftreten, so kann man sich nicht wohl eine einfachere Vorstellung davon machen.

Man kann diese Spaltung nicht wohl mit derjenigen des Amygdalins vergleichen. Die beiden Phänomene haben weiter nichts mit einander gemein, als dass sie durch das Synaptas hervorgerufen werden.

Das Amygdalin, welches sich dabei in Zucker, Bittermandelöl, Blausäure und Ameisensäure zerlegt, zeigt keinen Grund, auf welchen hin man annehmen könnte, dass es diese Körper schon vorgebildet enthalte. Es ist sehr wohl möglich, dass diese die endlichen Producte einer schnell fortschreitenden und durch das Synaptas hervorgerufenen Metamorphose sind. Diese Producte wären dann selbst die Endresultate complexer Körper, welche das Amygdalin constituiren, während letztere, indem sie sich selbst durch das Synaptas schnell weiter zersetzen, der Beobachtung entzogen sind. Wie es sich immerhin um das Amygdalin handeln möge, so viel ist gewiss, dass das Salicin ein mit Zucker gepaarter Körper ist.

Denn die Producte, welche man aus dem Salicin erhält, sind identisch mit denjenigen, welche man aus Saligenin und Zucker erhält, wenn man sie derselben Behandlung unterwirft. Man kann darnach *die Metamorphosen* des Salicins voraussehen.

Folgendes ist eine Uebersicht dieser Producte:

Angewandtes Reagens.	*Product des Saligenins.*	*Product des Traubenzukkers.*	*Product des Salicins.*
Chromsäure.	Salicylwasserstoff.	Kohlensäure u. Ameisensäure.	Salicylwasserstoff, Kohlensäure u. Ameisensäure.
Schwefelsäure u. Braunstein.	Kohlensäure u. Ameisensäure.	Kohlensäure u. Ameisensäure.	Kohlensäure u. Ameisensäure.
Concentr. Salpetersäure.	Kohlenstickstoffsäure.	Oxalsäure.	Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure.
Geschmolzenes Kali.	Salicylsäure.	Oxalsäure.	Salicylsäure u. Oxalsäure.
Verdünnte Säuren.	Saliretin.	Traubenzucker.	Saliretin und Traubenzukker.
Conc.Schwefelsäure.	Rutilin.	Traubenzucker.	Rutilin u. Traubenzucker.

Bei dem jetzigen Zustande der Chemie, wo die innere Zusammensetzung der Körper uns so wenig bekannt ist, müssen die Metamorphosen derselben oft unverständlich erscheinen, während wir aus den rohen analytischen Resultaten Formeln entwickeln können, woraus sich dieselben eben so vorausbestimmen lassen, wie man aus den Bestandtheilen eines Salzes dessen Zersetzungsproducte in der unorganischen Chemie bestimmen kann.

Nach diesen angedeuteten Ideen ergiebt sich die Formel für das Salicin:

Zucker	$C_{12} H_{10} O_{10}$
Saligenin	$C_{14} H_{8} O_{4}$
Salicin	$C_{26} H_{18} O_{14}$.

Dem Zucker ist hierbei vorläufig diese Formel zugeschrieben, um das Saligenin so behandeln zu können, wie seine Zusammensetzung im freiem Zustande ist, da sein Hydratzustand in der Constitution des Salicins mir noch nicht bekannt ist.

Wenn ich meine alten Analysen nach dem neuen Kohlenstoff-atom berechne, so komme ich zu Resultaten, welche mit obiger Formel sehr gut stimmen.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,87	54,24	54,73	54,48	54,55
Wasserstoff	6,36	6,39	6,43	6,31	6,29
Sauerstoff	38,77	39,37	38,84	39,21	39,16.

Wiewohl diese Analysen genau genug stimmen, so habe ich dennoch zwei Analysen von selbst gereinigtem Salicin angestellt und hierbei nur auf den Kohlenstoff Rücksicht genommen:

I. 0,353 Salicin gaben 0,705 Kohlensäure.

II. 0,350 Salicin gaben 0,697 Kohlensäure.

	I.	II.
Kohlenstoff	54,46	54,55.

Dazu stehen sie in Uebereinstimmung mit denjenigen Analysen, welche von Erdmann und Marchand, Mulder und Liebig angestellt sind.

Einwirkung von Chlor auf Salicin.

Lässt man Chlor auf krystallisirtes Salicin einwirken, so erhält man ein terpentinähnliches Harz und Salzsäure. Lässt man dagegen Chlor in ein Gemenge von 1 Theil feingeriebenem Salicin und 4 Theilen Wasser streichen, so löst sich dasselbe allmählig, die Flüssigkeit wird gelb und durch gebildete Salzsäure sauer. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden, in dem Maasse als die Flüssigkeit sich verdickt und dadurch den Durchgang des Chlors erschwert, sich weisse perlmutterglänzende Krystalle aus. Dieser krystallisirte Körper ist das erste Product der Einwirkung des Chlors auf Salicin; ich nenne ihn *Chlorosalicin.*

Man trennt denselben von der Flüssigkeit, schüttelt ihn ein paar Mal mit Aether, um ihn von anhängender harziger Materie zu befreien, löst ihn in heissem Wasser und gewinnt ihn durch Abdampfen in weissen seidenglänzenden Krystallen.

Auch könnte man ihn in heissem Wasser, welches man durch einige Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht hat, umkrystallisiren, allein die Flüssigkeit färbt sich dadurch stark braunroth und das Product selbst erscheint etwas röthlich gefärbt.

Das Chlorosalicin krystallisirt in langen, sehr leichten seidenglänzenden Nadeln, es löst sich in Wasser und in Weingeist, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und schmilzt dann zu einer farblosen Flüssigkeit, entwickelt dann Salzsäure und hinterlässt eine aufgeschwollene Kohle. Es schmeckt bitter wie das Salicin selbst und hat im reinen Zustande keinen Geruch. Synaptas zersetzt es sehr schnell. Diese Flüssigkeit färbt Eisenoxydsalze blau und man sieht überhaupt alle Erscheinungen wieder auftreten, welche sich bei der Umwandlung des Salicins in Saligenin und Traubenzucker zeigten. Zucker und Chlorosaligenin sind auch hierbei die einzigen Producte, und um diese zu trennen, befolgt man genau dieselbe dabei angegebene Methode.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorosalicin mit einer rothen Farbe. Die verdünnten Säuren zersetzen es mit Hülfe von Wärme vollständig. Es bildet sich eine gelbe harzige Materie, welche sich niederschlägt, und Traubenzucker, der sich auflöst.

Um diese zu trennen, befolgt man folgende Methode:

Nachdem man das Chlorosalicin mit Salzsäure behandelt hat, giesst man die Flüssigkeit von der harzigen Substanz ab und sättigt sie mit kohlensaurem Bleioxyd; hierauf filtrirt man und trocknet im Wasserbade ein.

Den Rückstand behandelt man mit Weingeist, um das Bleisalz abzuscheiden, dampft bis zur Sirupsconsistenz ab und stellt die Flüssigkeit zum Krystallisiren bei Seite. Nach Verlauf einiger Tage findet man darin Krystalle von Traubenzucker.

Die harzige Substanz, welche man bei der Einwirkung der verdünnten Säuren auf Chlorosalicin erhält, entspringt durch die Zersetzung des dadurch entstandenen Chlorosaligenins. In der Folge wird man sehen, dass diese Substanz die Fähigkeit, in Harz überzugehen, in hohem Grade besitzt.

Die Betrachtungen, welche ich vorhin über die Constitution des Salicins angestellt habe, können nun auch auf das Chlorosalicin angewandt werden und zeigen, dass dieses ganz analoge Verhältnisse darbietet und als eine Verbindung von Zucker und Chlorosaligenin angesehen werden kann. Das wasserfreie Chlorosalicin *müsste enthalten*:

Zucker	$C_{12} H_{10} O_{10}$
Chlorosaligenin	$C_{14} H_7 O_4 Cl$
Chlorosalicin	$C_{26} H_{17} O_{14} Cl.$

Der krystallisirte Körper enthält ausserdem noch 4 Aeq. Krystallwasser, welche sich bei 100° entwickeln.

1,0545 Grm. dieser Substanz erlitten beim Trocknen in einem Luftstrome 0,107, welche 10,14 Procenten Wasser entsprechen. Die nach der Formel $C_{26} H_{17} O_{14} Cl + 4 Aq$ berechnete Menge ist 10,10.

Es gaben ferner:

I. 0,3155 krystallisirtes Chlorosalicin 0,176 Wasser und 0,505 Kohlensäure.

II. 0,9855 Chlorosalicin 0,3975 Chlorsilber.

Hieraus erhält man:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	43,46	43,65	43,76
Wasserstoff	6,09	6,20	5,89
Sauerstoff	40,49	40,19	40,39
Chlor	9,96	9,96	9,96.

Bichlorosalicin.

Dieser Körper ist dem vorigen sehr ähnlich, sowohl durch seine Eigenschaften als durch seine Entstehungsart. Er ist Salicin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Chlor vertreten sind, worauf sich sein Name bezieht.

Man erhält ihn, wenn man Chlor auf den vorigen Körper einwirken lässt, oder wenn man die Einwirkung des Chlors auf Salicin länger fortsetzt. Das rohe Product ist gelb und hat einen unangenehmen Geruch. Man reinigt es mit Aether und lässt es aus der Lösung in heissem Wasser krystallisiren.

Das Bichlorosalicin stellt lange seidenglänzende, schneeweisse Nadeln dar. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem kaum etwas löslich; sein Geschmack ist schwach bitter; erhitzt man es auf 100°, so verliert es alles Krystallwasser, d. h. 2 Aeq. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasig und nicht krystallinisch erstarrt. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwickelung *nicht entzündlicher Dämpfe* und Hinterlassung von Kohle. Bei

der Destillation giebt es eine saure Flüssigkeit und ein gefärbtes Oel, welches sich zu Boden setzt. Die Flüssigkeit färbt Eisenoxydsalze violett und giebt beim Schütteln mit Aether an diesen ein wenig Salicylchlorid ab. Das Bichlorosalicin giebt, indem es aus Bichlorosaligenin und Zucker zusammengesetzt ist, dieselben Zersetzungsproducte als diese Körper für sich, was ich weiter unten zeigen werde. Subtrahirt man von seiner Formel, $C_{14} H_6 Cl_2 O_4$, 1 Aeq. Salzsäure, so stellt der Rest $= C_{14} H_5 O_4 Cl$ in der That genau die Zusammensetzung des Salicylchlorids dar. Dieser Umstand scheint anzudeuten, dass das Bichlorosalicin bei der Destillation Salicylchlorid und Salzsäure geben müsse. Seine wässrige Lösung wird nicht durch salpetersaures Silber, Quecksilbersalze, Blei-, Kupfer-, Baryt- oder Kalksalze etc. verändert. Es verändert die Farben der Reagenzpapiere nicht und färbt sich auch nicht mit Eisenoxydsalzen. Verdünnte Säuren zerlegen es in ein röthliches Harz und Traubenzucker; diese Producte können wie bei der vorigen Substanz getrennt werden.

Bringt man gepulvertes Bichlorosalicin mit in Wasser gelöstem Synaptas in Berührung, so treten dieselben Erscheinungen wie beim Salicin und Chlorosalicin ein. Es zerlegt sich in Bichlorosaligenin und Traubenzucker. Prüft man in der That die Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man eine ähnliche dunkelblaue Färbung wie beim Saligenin. Stets aber ist die Bildung des Bichlorosaligenins auf diesem Wege sehr beschränkt, weil dasselbe nur wenig löslich ist und sie, sobald die Flüssigkeit damit gesättigt ist, zu Ende ist.

Die Lösungen der Alkalien ändern das Bichlorosalicin nicht, sondern vermehren vielmehr seine Auflöslichkeit. Sättigt man dann das Alkali, so scheidet sich die Substanz in krystallisirtem Zustande aus.

Das wasserfreie Bichlorosalicin enthält:

Zucker	$C_{12} H_{10} O_{10}$
Bichlorosaligenin	$C_{14} H_6 O_4 Cl_2$
Bichlorosalicin	$C_{26} H_{16} O_{14} Cl_2$,

und das krystallisirte:

$$C_{26} H_{16} O_{14} Cl_2 + 2 Aq.$$

Die durch die Analysen erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit dieser Formel.

I. 0,303 Grm. Bichlorosalicin gaben 0,139 Wasser und 0,463 Kohlensäure.

II. 0,414 Bichlorosalicin gaben 0,191 Wasser und 0,632 Kohlensäure.

III. 0,481 Bichlorosalicin gaben 0,3695 Chlorsilber.

Hieraus erhält man folgende Formel:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,67	41,63	41,93
Wasserstoff	5,09	5,12	4,84
Chlor	18,95	18,95	18,82
Sauerstoff	34,29	34,30	34,41.

Bei der Wasserbestimmung erhielt ich 4,95 und 5,04 Procente bei zwei Versuchen; die Rechnung verlangt 4,84.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter auf das in Wasser vertheilte Bichlorosalicin ein; erwärmt man aber das Gemenge, so löst es sich anfangs und nach einiger Zeit schlägt sich ein rother harziger Körper nieder. Ich glaubte früher, dass dieser Körper noch mehr Chlor enthielt, fand aber, dass er durch die bei der Reaction gebildete Salzsäure aus dem Bichlorosalicin entsteht, und dass es derselbe Körper ist, welchen man aus jenem mit verdünnten Säuren darstellen kann.

Perchlorosalicin.

Um diesen Körper zu erhalten, muss man in Wasser vertheiltes Bichlorosalicin der Einwirkung von Chlor in der Wärme aussetzen und die zersetzende Einwirkung der dabei gebildeten Salzsäure auf dasselbe verhüten. Man erreicht dieses, indem man die Flüssigkeit constant auf 80° erwärmt erhält, und durch hineingeworfene Marmorstücke die Salzsäure sättigt. Es schlägt sich dabei das Perchlorosalicin als ein gelbes krystallinisches Pulver nieder.

Nachdem man dieses rohe Product drei- bis viermal mit Aether geschüttelt hat, lässt man es aus schwachem Weingeist krystallisiren, den man zur Auflösung erwärmt hat. Das so erhaltene Perchlorosalicin stellt gelbliche Nadeln dar, welche man durch fortgesetztes Umkrystallisiren gewiss völlig weiss erhalten könnte. Es ist ganz unlöslich in kaltem Wasser und wenig in heissem Wasser löslich. Das beste Lösungsmittel dafür ist schwacher

Weingeist. Sein Geschmack ist bitter, im reinen Zustande ist es geruchlos.

Auf 100° erhitzt, verliert es 2 Aeq. Wasser, bei höherer Temperatur schmilzt und zersetzt es sich.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist die eines Salicins, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind. Man kann es mithin betrachten als Zucker + Perchlorosaligenin.

Das krystallisirte Perchlorosalicin enthält ausserdem noch 2 Aeq. Krystallwasser, welche es bei 100° fahren lässt. Man kann seine Formel daher folgendermaassen darstellen:

Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Perchlorosaligenin	$C_{14}\,H_5\,O_4 + 2\,Aq$
krystallisirtes Perchlorosalicin	$C_{26}\,H_{15}\,O_{14} + 2\,Aq.$

Die Rechnung giebt mit den Analysen übereinstimmende Resultate.

I. 0,366 Perchlorosalicin gaben 0,145 Wasser und 0,514 Kohlensäure.

II. 0,180 Perchlorosalicin gaben 0,075 Wasser und 0,253 Kohlensäure.

III. 0,287 Perchlorosalicin gaben 0,302 Chlorsilber.

In Procenten:

			Berechnet.
Kohlenstoff	38,29	38,00	38,29
Wasserstoff	4,40	4,32	4,17
Sauerstoff	31,31	31,68	31,41
Chlor	26,00	26,00	26,13.

Bei der Wasserbestimmung durch Trocknen der Substanz bei 100° verlor sie 4,48 Procent. Die Rechnung nach obiger Formel erfordert 4,42.

Auch diese Substanz zersetzte sich, als sie in einer Lösung von Synaptas vertheilt war, und gab mit Eisenoxydsalzen jene für diese Zersetzungsproducte charakteristische Färbung. Weiter konnte ich diese Prüfung nicht treiben, weil sich nur wenig Perchlorosaligenin dabei bildet.

In meiner früheren Arbeit über das Salicin habe ich angegeben, dass man durch Behandeln des Salicins mit Chlor ein krystallinisches Product von unangenehmem Geruch und pfefferähn-

lichem Geschmack erhalte. Das rohe Bichlorosalicin hat in der That diese Eigenschaften und ist erst nach der Reinigung durch Ammoniak oder Aether in guten Krystallen zu erhalten. Es ist ein so grosser Unterschied zwischen der rohen Substanz und der reinen, dass man glauben sollte, man hätte es mit 2 verschiedenen Körpern zu thun.

Meine alten Resultate entfernen sich zwar sehr von den Zusammensetzungen der Salicinchlorverbindungen, allein es ist möglich, dass ich ein Gemenge zweier verschiedener analysirt habe, und wenn ich jene Resultate nach dem neuen Kohlenstoffatom berechne, erhalte ich eine merkwürdige Formel, welche eine Zwischenstufe zwischen Bichlorosalicin und Perchlorosalicin darstellt. Man könnte annehmen, dass diese beiden Körper sich zu gleichen Aequivalenten mit einander verbinden.

Bichlorosalicin	$C_{26} H_{16} Cl_2 O_{14}$
Perchlorosalicin	$C_{26} H_{15} Cl_3 O_{14}$
Zwischenstufe	$C_{52} H_{31} Cl_5 O_{28}$.

Die Analysen gaben im Mittel die folgenden Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,08	41,91
Wasserstoff	4,31	4,16
Chlor	22,97	23,84
Sauerstoff	30,64	30,09.

Chlorosaligenin.

Man erhält es aus dem Chlorosalicin auf dieselbe Weise wie das Saligenin aus dem Salicin. Indem man es aus heissem Wasser krystallisiren lässt, erhält man es in schönen farblosen rhombischen Tafeln.

Es ist dem Saligenin so ähnlich, dass man es äusserlich nicht davon unterscheiden kann. Es ist jenem gewiss isomorph. Eben so wie das Saligenin löst es sich in Wasser, Weingeist und Aether und färbt sich mit Eisenoxydsalzen blau und verwandelt sich unter dem Einflusse der Säuren in ein Harz. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich indessen grün, während das Saligenin sich damit roth färbt. Dieses ist die einzige, aber sehr charakteristische Reaction, wodurch sich diese beiden Körper unter-

Das Chlorosaligenin ist aus dem Saligenin durch Substitui eines Aeq. Wasserstoff durch Chlor abzuleiten. Seine Formel mithin:

$$C_{14} H_7 Cl O_4.$$

Die Analysen gaben folgende Resultate:

	I.	II.	
Chlorosaligenin	0,370	0,3815	0,402
Wasser	0,155	0,1595	—
Kohlensäure	0,7165	0,737	—.
Chlorsilber	—	—	0,364.

In Procenten:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,81	52,68	53,16
Wasserstoff	4,64	4,64	4,43
Chlor	22,34	22,34	22,15
Sauerstoff	20,21	20,88	20,26.

Von dem Bichlorosaligenin war die durch die Einwirkung (Synaptas auf Bichlorosalicin erhaltene Menge zu gering, als d ich mir davon genug zur Analyse hätte verschaffen können. I Zersetzungsproducte desselben lassen aber keinen Zweifel, d die Formel desselben die folgende sein müsse:

$$C_{14} H_6 Cl_2 O_4.$$

Sie stellt Saligenin dar, worin 2 Aeq. Chlor 2 Aeq. Wass stoff ersetzen.

Noch grösser sind die Schwierigkeiten, auf dem oben an gebenen Wege Perchlorosaligenin darzustellen, indem das P chlorosalicin in Wasser fast unlöslich ist und sich nur s schwierig bei der Berührung mit Synaptas zersetzt.

Ich habe nicht weiter versucht, diese Körper auf ande Wege darzustellen. Geht man von der Zusammensetzung Perchlorosalicins aus, so ist die des Perchlorosaligenins:

$$C_{14} H_5 Cl_3 O_4.$$

Alle diese Vorgänge zeigen, dass sich das Salicin bei Behandlung mit Chlor in 3 Körper verwandelt, welche durch S stitution des Wasserstoffes durch Chlor entstehen. Dieser A *tausch* findet zwischen dem Wasserstoff des Saligenins statt, w *rend* der des Zuckers dabei unbetheiligt ist. Es scheint mir

mit erwiesen zu sein, dass diese 3 Körper eine dem Salicin analoge Constitution haben, und dass das Chlorosaligenin, Bichlorosaligenin und Perchlorosaligenin sich zum Zucker genau so verhalten wie das Saligenin. In der That verhalten sich das Salicin und die daraus abgeleiteten Chlor enthaltenden Körper auf gleiche Weise gegen Synaptas und Säuren.

Andererseits haben das Saligenin und die daraus abgeleiteten Körper die Eigenschaft, sich bei dem Zusammentreffen mit Säuren in harzartige Körper zu verwandeln. Es ist wahrscheinlich, dass alle diese harzartigen Körper, welche ohnehin im Aeussern einander ähnlich sind, einem und demselben Typus angehören und mit dem Saliretin in demselben Zusammenhange stehen wie das Saligenin zu den daraus abgeleiteten chlorhaltigen Körpern. In diesem Falle wären die Körper mit den Namen *Chlorosaliretin*, *Bichlorosaliretin* und *Perchlorosaliretin* zu bezeichnen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Salicin.

Es ist bekannt, dass, wenn man Salicin mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, man unter lebhafter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und Kohlensäure Kohlenstickstoffsäure und Oxalsäure erhält.

Ehe indessen diese endlichen Producte erscheinen, durchläuft das Salicin eine Reihe von Metamorphosen, deren Natur sich sehr wohl erklären lässt. Die erhaltenen Producte ändern je nach der Temperatur und Concentration der Säure ab.

Wenn man sehr schwache Salpetersäure von 15 — 20° Beaumé zur Lösung anwendet und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Gefässe stehen lässt, so wird die Lösung gelb und setzt nach einiger Zeit einen neuen krystallinischen Körper ab, den ich *Helicin* nenne. Er ist neutral und enthält keinen Stickstoff.

Behandelt man das Salicin mit einer Salpetersäure von 24° Beaumé, so erhält man einen andern krystallisirten Körper, welcher Stickstoff enthält, saure Eigenschaften und grosse Aehnlichkeit mit der Nitrosalicinsäure hat. Ich nenne diese Säure vorläufig *Anilotinsäure*.

Je nachdem man nun die Concentration und die Temperatur der Säure abändert, erhält man auch verschiedene Producte und

unter diesen Nitrosalicylsäure und schliesslich Kohlenstickstoffsäure.

Ich werde künftig auf diese Producte zurückkommen.

Helicin.

Dieser Körper ist das erste Product der Einwirkung schwacher Salpetersäure auf Salicin. Die Gesammtheit seiner Eigenschaften und namentlich die Eigenthümlichkeit, sich unter sehr vielen Umständen in Salicylwasserstoff und Traubenzucker umzuwandeln, genügen, um ihn von andern organischen Körpern zu unterscheiden.

Zu seiner Darstellung kann man sich folgender Methode bedienen. Man mengt 1 Theil gepulvertes Salicin mit 10 Theilen Salpetersäure von 20° Beaumé, schüttelt von Zeit zu Zeit und setzt es bei Seite. Gewöhnlich ist erst nach 24 Stunden Alles aufgelöst. Die Flüssigkeit ist dann gelb und hat den gewürzhaften Geruch des Salicylwasserstoffes. Sie fängt dann an, Helicin in Krystallen abzusetzen, deren Menge sich sehr schnell vermehrt. Nach Verlauf einiger Stunden erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit Krystallen. Das Salicin giebt im Mittel $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes Helicin. So wie es erhalten wird, ist es fast stets durch einige Spuren Anilotinsäure verunreinigt. Um es davon zu befreien, behandelt man die Krystalle mit Aether und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um. Die Lösung des reinen Helicins darf Eisenchloridlösung nicht färben, Spuren von beigemengter Anilotinsäure färben die Flüssigkeit sogleich blutroth.

Während dieser Umwandlung des Salicins in Helicin bemerkt man nur geringe Gasentwickelung. Die Mutterlauge riecht nach Salicylwasserstoff. Neutralisirt man die freie Salpetersäure mit Marmorstücken und destillirt man, so erhält man in der Vorlage ein Wasser, welches davon aufgelöst enthält.

Ich habe mich durch einen directen Versuch überzeugt, dass diese Production von Salicylwasserstoff unabhängig von der Umwandlung des Salicins in Helicin ist.

Die Entstehung desselben rührt ohne Zweifel erst von der weiteren Einwirkung der Salpetersäure auf Helicin her. In der That erhielt ich, als ich Helicin in Salpetersäure von 20° *Beaumé* auflöste, nach ein paar Tagen eine grosse Quantität Sali-

cylwasserstoff. Bei Anwendung einer Salpetersäure von 13° erhielt ich dieselben Resultate.

Das Helicin ist ein neutraler Körper und verbindet sich nicht mit Basen. Im reinen Zustande krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln, welche zu Bündeln oder kleinen strahligen Massen vereinigt sind. Es hat keinen Geruch. Sein Geschmack ist schwach bitter und dem des Salicins sehr ähnlich. Das Helicin ist in kaltem Wasser wenig löslich. Bei einer Temperatur von 8° erfordert es 64 Theile Wasser zur Auflösung. Dagegen ist es in siedendem Wasser sehr leicht löslich, so dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten fast ganz und gar fest wird. Weingeist löst es leichter als Wasser, in Aether ist es dagegen unauflöslich.

Seine wässrige Auflösung verändert sich durch sehr lange fortgesetztes Kochen nicht. Sie hat auf Eisenchloridlösung keine Wirkung, eben so wenig auf die von salpetersaurem Silber, essigsaurem und basisch-essigsaurem Blei oder Chlorbaryum und Chlorcalcium etc.

Beim Erhitzen auf 100° lässt das Helicin sein Krystallwasser fahren. Bei 175° ungefähr schmilzt es zu einer olivenölähnlichen Flüssigkeit. Beim Erkalten erstarrt diese zu einer weissen und krystallinischen Masse. Erhitzt man aber die geschmolzene Masse in einem Oelbade eine Zeit lang, so bemerkt man neben dem Wasserdampf auch den von Salicylwasserstoff, zugleich nimmt seine Schmelzbarkeit immer mehr zu und bei noch länger fortgesetztem Erhitzen krystallisirt es überhaupt nicht mehr, wenn es auch bis auf die gewöhnliche Temperatur erkaltet ist. In diesem Zustande stellt es, wenn es fest geworden ist, ein gelbes durchsichtiges Harz dar.

Wasser und Weingeist lösen selbst beim Kochen nichts davon auf. Beim Erhitzen mit Kalilauge verhält es sich wie krystallisirtes Helicin, es spaltet sich in Zucker und Salicylwasserstoff. Wenn man es mit sehr verdünnter Salzsäure kocht, so zersetzt es sich zum Theil und entwickelt Dämpfe von Salicylwasserstoff, der grösste Theil desselben aber löst sich auf und erscheint wieder in Krystallen, welche alle Eigenschaften des unveränderten Helicins haben. Bei der Destillation giebt es Salicylwasserstoff und einen Rückstand von metallisch glänzender Kohle.

Natron und Kali bewirken bei gewöhnlicher Temperatur nur eine grössere Auflöslichkeit beim Helicin. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit gelb und enthält dann salicyligsaures Kali und die ganze Masse desselben ist zersetzt. Säuren machen den Salicylwasserstoff aus der Verbindung frei. Baryt und Kalk verhalten sich eben so. Ammoniak und kohlensaure Alkalien wirken weniger energisch.

Bringt man Helicinkrystalle in concentrirte Schwefelsäure, so nehmen sie zuerst eine orangegelbe Farbe an und zuletzt lösen sie sich vollständig. Die Lösung ist gelb und Wasser fällt daraus Salicylwasserstoff. Die starken Säuren, wie die Salzsäure und Schwefelsäure, selbst dieselben sehr verdünnten Säuren, zersetzen das Helicin beim Kochen in Zucker, der sich auflöst, und Salicylwasserstoff, welcher sich mit dem Wasserdampf verflüchtigt. Beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, Verdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist zieht dieser vollkommen weissen Zucker aus. Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure zersetzen das Helicin, wenn schon sehr langsam.

Das Helicin zersetzt sich sehr schnell mit Synaptas. Sowie man diese Körper in Wasser löst, bemerkt man auch den Geruch nach Salicylwasserstoff. Ein Tropfen Eisenchlorid färbt die Flüssigkeit augenblicklich violett. Destillirt man nach einigen Stunden die Flüssigkeit, so erhält man allen Salicylwasserstoff, welchen das Helicin liefern konnte. Aus der rückständigen Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen und Trennen vom coagulirten Synaptas den Traubenzucker. Andere Producte als diese bilden sich dabei nicht und diese bilden sich sowohl in verschlossenen Flaschen als am Luftzutritt.

Das Helicin zersetzt sich auch mit Bierhefe. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dabei auch der Zucker angegriffen wird und dass eine wirkliche Gährung eintritt. Wenigstens enthält die Flüssigkeit nach einiger Zeit Salicylwasserstoff und schäumt beim Schütteln.

Ich werde die Wirkung des Broms und des Chlors auf diesen Körper besonders beschreiben.

Aus allen Zersetzungsproducten und aus der Bildungsweise des Helicins geht hervor, dass es eine Verbindung von Trauben-

zucker und Salicylwasserstoff ist. Auch folgt dieses aus der Formel des Salicins.

Sobald als man das Salicin der Einwirkung eines heftig oxydirenden Körpers aussetzt, verwandelt sich das Saligenin, welches es enthält, in Salicylwasserstoff, während sich der Zucker in Ameisensäure und Kohlensäure auflöst. Ist aber die Säure nicht so stark, dass sie den Zucker angreift, so tritt der Salicylwasserstoff im Ausscheidungszustand mit dem Zucker zusammen und bildet Helicin. Diese Ansicht über die Constitution dieses Körpers erklärt die Reactionen des Helicins sehr gut.

Zucker	$C_{12} H_{10} O_{10}$
Salicylwasserstoff	$C_{14} H_6 O_4$
	$C_{26} H_{16} O_{14}$.

Die Formel des krystallisirten Helicins ist:

$$2\ C_{26} H_{16} O_{14} + 3\ Aq = C_{52} H_{35} O_{31}.$$

Die Elementaranalyse führte zu denselben Resultaten, die sich aus den verschiedenen Eigenschaften desselben beurtheilen liessen.

	I.	II.	III.
Helicin	0,358	0,236	0,2845
Wasser	0,1925	0,1305	0,155
Kohlensäure	0,687	0,4535	0,546.

In Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,33	52,40	52,34	52,44
Wasserstoff	5,95	6,09	6,04	5,88
Sauerstoff	41,72	41,51	41,62	41,68.

Ich habe schon bemerkt, dass das Helicin bei 100° Wasser verliert. Beim Trocknen in einem trocknen Luftstrome verloren:

1,7375 Helicin 0,0775 und
1,718 Helicin 0,77 an Gewicht.

Nach diesen Versuchen enthält das Helicin 4,46 und 4,48 Procent Krystallwasser. Die Formel erfordert 4,54.

Helicoïdin.

Bei Anwendung einer etwas stärkeren Säure zu Darstellung des Helicins habe ich einigemal einen Körper erhalten, welcher

dem Helicin sehr ähnlich, aber doch in mancher Beziehung von ihm verschieden ist. Diesen Körper könnte man *Helicoïdin* nennen. Er entsteht sehr leicht, wenn man Salicin in einer Salpetersäure von 12° Beaumé auflöst. Nach einigen Tagen findet man das Helicoïdin in Nadeln, welche denen vom Helicin sehr ähnlich sind, krystallisirt. Man wäscht die anhängende Salpetersäure sorgfältig ab und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Dieser Körper zersetzt sich mit Synaptas in Salicylwasserstoff, Zucker und Saligenin. Ersteren kann man durch Destillation erhalten, die beiden letztern krystallisiren vermischt, Schwefelsäure zeigt die Gegenwart des Saligenins dabei an, ausserdem kann dieses durch Aether ausgezogen werden.

Kali wirkt ganz ähnlich, nur äussert es seine eigenthümliche Einwirkung auf den Zucker.

Säuren zerlegen es in Salicylwasserstoff, Zucker und Saliretin.

Dieses sind die einzigen Unterschiede, welche man zwischen dem Helicin und Helicoïdin bemerken kann.

Das Helicoïdin ist das Product einer unvollständigen Einwirkung der Salpetersäure auf das Salicin und kann als eine Verbindung von Zucker mit Saligenin und Salicylwasserstoff angesehen werden. Es enthält ausserdem noch 3 Aeq. Krystallwasser. Seine Zusammensetzung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

2 Aeq. Zucker	$C_{24}\,H_{20}\,O_{20}$
1 Aeq. Salicylwasserstoff	$C_{14}\,H_6\,O_4$
1 Aeq. Saligenin	$C_{14}\,H_8\,O_4$
1 Aeq. wasserfreies Helicoïdin	$C_{52}\,H_{34}\,O_{28}$.

Die Formel des krystallisirten Körpers würde sein:

$$C_{52}\,H_{34}\,O_{28} + 3\,Aq = C_{52}\,H_{37}\,O_{31}.$$

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,214 Helicoïdin gaben 0,1215 Wasser und 0,410 Kohlensäure.

II. 0,328 Helicoïdin gaben 0,1865 Wasser und 0,6305 Kohlensäure.

Oder in Procenten:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,24	52,42	52,26
Wasserstoff	6,30	6,31	6,19
Sauerstoff	41,46	41,27	41,55.

Diese Zahlen sind dieselben, welche man bei der Analyse des Helicins erhält, und ich glaubte nicht, dass man eine verschiedene Formel darnach aufstellen dürfe, wenn sie nicht durch die Natur der Zersetzungsproducte dieses Körpers nothwendig wäre. Auch kann das Helicoïdin nicht ein Gemenge von Helicin und unangegriffenem Salicin sein, weil die Alkalien dann nicht eine vollständige Zersetzung dieser Substanz herbeiführen könnten, wenn das Saligenin noch im Zustande von Salicin vorhanden war, da die Alkalien das Salicin nicht weiter angreifen. Um mich davon zu überzeugen, machte ich ein Gemenge von Salicin und Helicin und liess hierauf Kali einwirken, aber das Salicin blieb unverändert und ich konnte nicht die geringste Menge von Saligenin darin nachweisen.

Chlorohelicin.

Man erhält dieses eigenthümliche Product, wenn man ein Gemenge von reinem Helicin und Wasser in einer verschlossenen Flasche mit Chlorgas schüttelt. Das Gas wird heftig aufgenommen und es bildet sich Salzsäure in geringer Menge. Man wiederholt die Operation, bis kein Chlor mehr aufgenommen wird. Das Helicin schwillt auf und verwandelt sich in eine Art durchsichtiger Gallerte, welche das rohe Chlorohelicin darstellt.

Man sammelt es auf einem Tuche, drückt es stark aus, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und löst ihn in heissem, um ihn in Krystallen zu erhalten. Zuweilen krystallisirt die Masse in kleinen weissen, dem Helicin ähnlichen Krystallen, oft erhält man sie als eine dem Kleister ähnliche Gallerte. In diesen beiden Zuständen enthält das Chlorohelicin eine verschiedene Menge Krystallwasser. Es ist weiss, geruchlos und von bitterm Geschmack, in kaltem Wasser fast unauflöslich, aber leicht in heissem Wasser und in Weingeist auflöslich.

Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt es sich. Die Flüssigkeit enthält veränderten Zucker und chlorsalicyligsaures Kali.

Säuren zersetzen das Chlorohelicin auf eine analoge Weise. In diesem Falle verflüchtigt sich das Salicylchlorid und krystallisirt im Retortenhalse in langen Nadeln.

Mit Synaptas verhält es sich eben so, aber es erzeugt sich dabei nur eine geringe Menge Salicylchlorid, denn dieses ist in Wasser fast unauflöslich. Man kann es an seinem eigenthümlichen Geruche und an seiner Reaction auf Eisenoxydsalze erkennen. Um den Zucker zu finden, wurde mit Salzsäure zersetzt und wie schon früher öfters verfahren.

Beim Erhitzen verliert das Chlorohelicin zuerst sein Wasser, dann zersetzt es sich, und unter den entwickelten Dämpfen erkennt man das Salicylchlorid.

Indem das Chlor auf Helicin einwirkt, verwandelt es den Salicylwasserstoff, welchen es enthält, in Salicylchlorid und der Zucker tritt im Ausscheidungszustand mit jenem zusammen.

Zucker	$C_{12} H_{10} O_{10}$
Salicylchlorid	$C_{14} H_5 O_4 Cl$
Chlorohelicin	$C_{26} H_{15} O_{14} Cl$.

Der krystallisirte Körper enthält ausserdem noch Krystallwasser, welches sich bei 100° entwickelt; dieses entspricht wahrscheinlich dem Verhältniss von 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Substanz. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120—130° getrocknet.

0,267 Chlorohelicin gaben 0,175 Wasser und 0,480 Kohlensäure.

0,817 Chlorohelicin gaben 0,365 Chlorsilber.

In Procenten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,22	49,06
Wasserstoff	4,90	4,72
Chlor	11,02	11,00
Sauerstoff	35,06	35,22.

Löst man das Helicin in gewöhnlichem Weingeist und leitet man Chlor hinein, so erhält man nach einiger Zeit einen körnigen Niederschlag von weisser Farbe und dem Stärkemehl ähnlich. Die Flüssigkeit, welche sich durch die Einwirkung des Chlors *stark erwärmt*, lässt beim Erkalten noch eine Quantität dieses

weissen Körpers fallen. Die Elementaranalyse desselben zeigte, dass es wasserfreies Chlorohelicin sei; seine Formel ist mithin:

$$C_{26} H_{15} O_{14} Cl.$$

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substanz	0,3075	0,343	0,349	0,6195	0,517
Wasser	0,1365	0,158	0,160	—	—
Kohlensäure	0,5495	0,615	0,6245	—	—
Chlorsilber	—	—	—	0,288	0,2405.

Oder in Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	48,73	48,70	48,80	48,98
Wasserstoff	4,91	5,11	5,09	4,71
Sauerstoff	34,90	34,52	34,65	35,17
Chlor	11,46	11,47	11,46	11,14.

Dieser Körper ist in Wasser unlöslich und in Weingeist löslich. Mit Säuren oder Alkalien oder Synaptas behandelt, giebt er weder Zucker noch Salicylchlorid und ist vom Chlorohelicin überhaupt so sehr verschieden, dass man ihn als einen isomeren und nicht identischen Körper halten muss.

Bromohelicin.

Diese Substanz wird wie die vorige dargestellt, sie hat dieselben Eigenschaften. Sie ist stets gallertartig. Nach dem Trocknen stellt sie ein schmuzig weisses Pulver dar, ohne allen Anschein von Krystallisation. Es enthält die Elemente von Zucker und Salicylbromid und 2 At. Wasser, die es bei 100° verliert. Seine Formel ist:

$$C_{26} H_{10} Br O_{14} + 2 Aq.$$

Die Analyse von diesem Körper gab von

0,391 Bromohelicin 0,161 Wasser und 0,579 Kohlensäure,
1,2055 — — 0,5945 Bromsilber.

Oder:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,22	41,13
Wasserstoff	4,57	4,48
Brom	20,71	20,64
Sauerstoff	33,60	33,75.

Die zahlreichen Thatsachen, welche die Geschichte des Salicins enthält, stehen in einem so engen Zusammenhange, dass man sie *leicht zusammenfassen* kann.

I. Das Salicin ist eine natürliche Verbindung von Saligenin und Traubenzucker.

II. Das Saligenin ist ein leicht veränderlicher Körper. Schwache Säuren verwandeln ihn in Saliretin; concentrirte Schwefelsäure in Rutilin; Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure; die oxydirenden Körper in Salicylwasserstoff; geschmolzenes Kali in Salicylsäure.

III. Wenn man das Salicin irgend einer Reaction aussetzt, so können zwei Fälle auftreten. 1) Wenn das Agens energisch genug ist, um das Saligenin und den Zucker zugleich anzugreifen, so erhält man ein Gemenge der Zersetzungsproducte beider Körper, eben so als ob man ein Gemenge von Saligenin und Traubenzucker behandelte. 2) Ist dagegen das Agens schwach, so wird nur das Saligenin angegriffen, der Zucker aber verbindet sich mit dem aus dem Saligenin entschwundenen Körper. So verwandelt Chlor das Salicin in Chlorosalicin, Bichlorosalicin und Perchlorosalicin. Alle diese Körper sind Verbindungen des Zuckers mit Saligenin, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind.

IV. Schwache Salpetersäure verwandelt das Salicin in Helicin. Dieses entsteht durch Verbindung des Zuckers aus dem Salicin mit Salicylwasserstoff, welcher sich durch die Oxydation des Saligenins erzeugt. Der darin existirende Salicylwasserstoff geht beim Behandeln mit Chlor oder Brom in Chlorid oder Bromid über.

Diese Producte verbinden sich dann mit dem Zucker und lassen Chlorohelicin und Bromohelicin entstehen.

V. Endlich zersetzen sich alle Verbindungen des Saligenins und der daraus abgeleiteten Körper mit Zucker äusserst schnell, wenn sie mit Synaptas oder Säuren in Berührung kommen.

VI. Alle diese Producte kann man in vier verschiedenen Abtheilungen aufzählen:

Saligeninreihe. Saligenin, nebst den daraus abgeleiteten, zu demselben Typus gehörenden Körpern:

Saligenin	$C_{14} H_8 O_4$
Chlorosaligenin	$C_{14} H_7 Cl O_4$
Bichlorosaligenin	$C_{14} H_6 Cl_2 O_4$
Perchlorosaligenin	$C_{14} H_5 Cl_3 O_4$.

Glycososaligeninreihe. Die Verbindungen der vorigen Reihe Zucker:

Saligenin	$C_{14}\,H_{8}\,O_{4}$
Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Salicin	$C_{26}\,H_{18}\,O_{14}$.
Chlorosaligenin	$C_{14}\,H_{7}\,Cl\,O_{4}$
Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Chlorosalicin	$C_{26}\,H_{17}\,Cl\,O_{14}$.
Bichlorosaligenin	$C_{14}\,H_{6}\,Cl_{2}\,O_{4}$
Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Bichlorosalicin	$C_{26}\,H_{16}\,Cl_{2}\,O_{14}$.
Perchlorosaligenin	$C_{14}\,H_{5}\,Cl_{3}\,O_{4}$
Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Perchlorosalicin	$C_{26}\,H_{15}\,Cl_{3}\,O_{14}$.

Salicylreihe. Salicylwasserstoff und daraus abgeleitete rper:

Salicylwasserstoff	$C_{14}\,H_{6}\,O_{4}$
Salicylchlorid	$C_{14}\,(H_{5}\,Cl)\,O_{4}$
Salicylbromid	$C_{14}\,(H_{5}\,Br)\,O_{4}$
Salicylsäure	$C_{14}\,(H_{5}\,O)\,O_{4}$
salicylsaure Metalloxyde	$C_{14}\,(H_{5}\,M)\,O_{4}$
Nitrosalicid	$C_{14}\,H_{5}\,N\,O_{8}$
Salicylimid	$C_{42}\,H_{18}\,N_{2}\,O_{6}$
Chlorosamid	$C_{42}\,(H_{15}\,Cl_{3})\,N_{2}\,O_{6}$
Bromosamid	$C_{42}\,(H_{15}\,Br_{3})\,N_{2}\,O_{6}$
Salicylamid	$C_{14}\,H_{7}\,N\,O_{4}$.

Glycososalicylreihe. Verbindungen des Zuckers mit ge- ssen Gliedern der vorigen Reihe:

Salicylwasserstoff	$C_{14}\,H_{6}\,O_{4}$
Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Helicin	$C_{26}\,H_{16}\,O_{14}$.
Salicylchlorid	$C_{14}\,H_{5}\,Cl\,O_{4}$
Zucker	$C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$
Chlorohelicin	$C_{26}\,H_{15}\,Cl\,O_{14}$.

Salicylbromid	$C_{14}H_5BrO_4$
Zucker	$C_{12}H_{10}O_{10}$
Bromohelicin	$C_{26}H_{15}BrO_{14}$.

In einer künftigen Abhandlung werde ich auf die Stickstoff enthaltenden Säuren, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin entstehen, zurückkommen.

LXIX.
Ueber die Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kali.

Von

W. C. Zeise.

(Aus d. Schriften d. königl. dän. Gesellschaft der Wissenschaften.)
Vom Verfasser übersandt.

In meiner letzten Abhandlung über die Xanthogensäure (in d. *Kgl. dän. Vidensk. Selsk. naturvid. og math. Afhandl.* 6. *Deel*) bemerkte ich, dass Kupferoxydsalze, in Berührung mit xanthogensaurem Kali, die Bildung von xanthogensaurem Kupferoxydul veranlassen, indem nämlich ein Theil der Xanthogensäure sich zersetzt. Ich verschaffte mir vor einiger Zeit eine Quantität dieses Zersetzungsproductes, welches einen ölartigen Körper darstellt. Die Zubereitung ist etwas mühsam und man gewinnt nach der angeführten Methode diese Substanz nur in ziemlich geringer Menge. Ich fiel deswegen auf die Idee, dass vielleicht aus dem xanthogensauren Kali, wenn es mit Jod zersetzt würde, dasselbe Product auf eine leichtere Weise darzustellen wäre; ich glaubte nämlich, dass das Jod hierbei nur durch seine Vereinigung mit dem Kali wirken und dass der dadurch ausgeschiedene Sauerstoff auf die frei gewordene Xanthogensäure dieselbe Wirkung ausüben würde wie der Sauerstoff, welcher aus dem Kupferoxyd bei dessen Umwandlung in Oxydul entweicht.

Aber ein Versuch, welcher auf die Weise angestellt wurde, dass man zu xanthogensaurem Kali, das mit Alkohol zu einem ziemlich dicken Brei ausgerieben worden war, sehr fein pulveri-

sirtes Jod in kleinen Portionen und unter beständigem Schütteln zusetzte, bis die Einwirkung genau beendigt war, lehrte bald, dass hierbei noch eine andere Wirkung eintritt, da sich nämlich zu gleicher Zeit eine grosse Menge Schwefel ausscheidet. Diess unerwartete Verhalten veranlasste mich zur Fortsetzung der Untersuchung, deren Hauptresultat ist, dass bei dieser Einwirkung Jodkalium gebildet, Schwefel ausgeschieden und ein ölartiger Körper hervorgebracht wird, dessen empirische Formel = $C_5 H_{10} O S_2$ ist, für dessen rationelle Zusammensetzung man aber ohne Bedenken die Formel $C_4 H_{10} O + C S_2$ annehmen muss; er ist also eine Verbindung von 1 At. Aether mit 1 At. Schwefelkohlenstoff.

Da nun bekanntlich die Xanthogensäure betrachtet werden kann als Doppelt-Schwefelkohlenstoff-Aether, oder richtiger als eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff-Aether mit Schwefelkohlenstoff-Wasser, in jeder Hinsicht entsprechend der Aetherschwefelsäure, so sieht man, dass jener Stoff das bisher fehlende Glied ausmacht, nämlich die neutrale Verbindung, die hier unter allerdings durchaus unerwarteten Umständen hervorgebracht wird.

Was nun die Wirkung betrifft, durch welche dieser Stoff mittelst Jod gebildet wird, so ist es klar, dass, da das xanthogensaure Kali $= K O + C_4 H_{10} O + 2 C S_2$ ist, das eine Kohlenstoffatom und der Sauerstoff aus dem Kali aus der Verbindung haben austreten müssen; da nun die Einwirkung ohne alle Gasentwicklung vor sich geht, so ist es wahrscheinlich, dass diese Elemente sich in Verbindung mit einem Antheil Jod als ein Nebenproduct der Einwirkung ausgeschieden haben; hierüber weiter unten das Nähere.

Die Darstellungsweise des Schwefelkohlenstoff-Aethers ist, genauer beschrieben, folgende: Man bereitet zunächst xanthogensaures Kali, und zwar, wenn man eine ziemlich grosse Quantität desselben zu erhalten wünscht, am leichtesten dadurch, dass man zu einer Auflösung von 1 Th. Schwefelkohlenstoff in 18 bis 20 Th. wasserfreiem Alkohol fein pulverisirtes Kalihydrat nach und nach unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit zusetzt, bis nur noch ein sehr geringer Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff vorhanden ist, welches man an einer geringen Trübung der Flüssigkeit beim Vermischen eines kleinen Theils derselben mit 6 bis 8 Th. Wasser *erkennt und daran*, dass diese Flüssigkeit sich gegen

Reagenzpapier neutral zeigt. Wenn die Flüssigkeit nach kurzem Hinstehen klar geworden ist, so wird sie schnell durch Papier filtrirt, ohne jedoch den Bodensatz mit auf's Filter zu bringen; in diesem nämlich kann zuweilen ein wenig ungebundenes Kalihydrat zugegen sein, wenn auch die darüber stehende Flüssigkeit die oben angeführte Beschaffenheit hat.

Zum Rückstande, worin stets noch eine bedeutende Quantität ungelösten xanthogensauren Kali's sich befindet, setzt man sogleich ein wenig wasserfreien Alkohol, und wenn man eine Probe dieses Rückstandes beim Vermischen mit Wasser alkalisch findet, so fügt man noch ein wenig Schwefelkohlenstoff hinzu, wobei man das Ganze gut umrührt. Das Filtrat stellt man in einer weitmündigen, zugepfropften und mit Eis umgebenen Flasche hin.

Nach Verlauf von einigen Stunden hat die Flüssigkeit sich zusammengezogen zu einer krystallinischen, salzähnlichen Masse. Diese bringt man nun auf ein Filter von Shirting, lässt alle Flüssigkeit, welche gewöhnlich ein wenig gelblich gefärbt erscheint, ablaufen und wäscht die auf dem Filter gesammelte Substanz mit kleinen Portionen eiskalten Alkohols aus, bis das Ablaufende beim Vermischen mit Wasser nicht mehr getrübt wird. Das auf dem Filter zurückgebliebene Salz bringt man jetzt ohne weiteres in seinem breiartigen Zustande in eine weitmündige Flasche, welche gut zugepfropft wird; die durchgelaufene Flüssigkeit giesst man zu dem oben angeführten Rückstande.

Man erwärmt nun diesen Rückstand mit der hinzugefügten Flüssigkeit, indem man die Flasche, worin derselbe enthalten ist, unter beständigem Umrühren in Wasser hält, das bis ungefähr zu 60°, aber nicht höher erwärmt ist. Die dadurch erhaltene Auflösung wird filtrirt und in jeder Hinsicht wie die erste Portion behandelt; hierdurch erhält man eine neue Quantität von reinem xanthogensaurem Kali, welche man zu der ersten Portion hinzusetzt. Durch eine wiederholte Behandlung des Rückstandes mit der abgelaufenen Flüssigkeit kann man auf dieselbe Weise eine dritte Portion erhalten, aber später wird die Mutterlauge so stark gefärbt, dass man sie nicht mehr gehörig abzuscheiden im Stande ist. Man kann nach der angeführten Methode ziemlich leicht eine bedeutende Menge xanthogensaures Kali darstellen.

Man reibt dieses nun im Glase zu einem gleichförmigen *dicken Brei* aus, wenn es nöthig ist, unter Zusatz von ein wenig

Alkohol. Zu dieser Masse setzt man darauf in kleinen Portionen, unter beständigem Umrühren, fein pulverisirtes reines Jod. Es scheidet sich bald ein salzartiger Körper, so wie Schwefel aus, und über diesem Bodensatze sammelt sich eine hellgelbe Flüssigkeit. Zuletzt nimmt diese Flüssigkeit beim beständigen Zusatze von Jod eine bräunliche Farbe an. Sobald dieses eintritt, hat man einen kleinen Ueberschuss von Jod zugesetzt; denn fügt man nun zu einer Probe dieser bräunlichen Flüssigkeit ein wenig Wasser, so scheiden sich Tropfen von einem braunfarbigen Oele aus, und setzt man hierzu wieder etwas Stärkekleister, so sieht man sogleich die blaue Farbe hervortreten. Wenn die Flüssigkeit eine reine hellgelbe Farbe hat, so giebt sie, mit Wasser behandelt, ein hellgelbes Oel, welches nach Zusatz von Stärke keine Spur von Jod verräth; aber bei der geringsten Einmischung einer braunen Farbe kann man freies Jod in der Flüssigkeit mittelst Stärke nachweisen, so dass man also allein nach der Farbe der Flüssigkeit diess Verhalten beurtheilen kann.

Wenn eine geringe Einmischung von Braun in die Farbe der Flüssigkeit sich gezeigt hat, so fügt man unter gehörigem Umrühren genau so viel xanthogensaures Kali hinzu, bis die braune Farbe, aber deutlich, verschwindet.

Man lässt die Mischung jetzt in einem verschlossenen Gefässe ungefähr 24 Stunden lang stehen, wodurch die Menge des ausgeschiedenen festen Körpers sich vergrössert. Darauf filtrirt man und wäscht mit Alkohol aus.

Das Filtrat destillirt man darauf mit Hülfe des Wasserbades in einer Retorte, bis ungefähr $\frac{1}{4}$ noch zurück ist. Beim Erkalten des Rückstandes scheidet sich dann ein Theil eines festen Körpers aus. Man giesst die darüberstehende klare Flüssigkeit ab, bringt das Feste auf ein Filter und wäscht dasselbe, nachdem man es hat gehörig abtropfen lassen, mit wenig Alkohol aus. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit unterwirft man dann der Destillation im Oelbade bei allmählig steigender Wärme. Wenn die Temperatur des Bades ungefähr 150° erreicht hat, so giesst man das Ueberdestillirte aus und setzt darauf die Destillation fort nahe bis zur Trockenheit bei allmählig steigender Wärme. Es bleibt eine schwarzbraune, firnissartige Masse gerade nicht in grosser, aber auch durchaus nicht in ganz unbedeutender Menge zurück. Das Destillat ist nun ein hellgelber, ölartiger Körper.

Bei wiederholter Destillation dieses Körpers geht Alles ohne Rückstand über und ohne ein Zeichen von Zersetzung, aber es ist nicht möglich, auf diese Weise etwas Substanz mit einem festen Kochpuncte zu erhalten. Wenn man aber das auf die angeführte Art bei der letzten Destillation erhaltene Product mit 4 bis 5 Th. Wasser zusammen schüttelt, so scheidet sich in grosser Menge ein hellgelber, ölartiger Körper aus, welcher nur wenig schwerer als Wasser ist und den man deshalb nur mit einiger Schwierigkeit zu unterst im Scheidetrichter erhält. Behandelt man die Masse mit Wasser, ehe so viel Alkohol abgeschieden ist, als bei der Temperatur von ca. 150° ausgetrieben wird, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, woraus sich eine bei weitem geringere Quantität Oel ausscheidet. — Man lässt das Oel und darauf das Wasser abfliessen und behandelt jenes nun auf dieselbe Weise mit einer neuen Portion Wasser. Nachdem man es mechanisch so gut wie möglich vom Wasser getrennt hat, lässt man es 24 Stunden lang mit einer passenden Menge grobgestossenen, geschmolzenen Chlorcalciums stehen, giesst es darauf durch ein Filter und unterwirft es jetzt wiederum der Destillation.

Diese beginnt jetzt beim Kochen der Flüssigkeit, erst wenn die Temperatur des Bades auf ungefähr 220° gestiegen ist, und hält sich constant bei dieser Temperatur. Die Destillation kann nun bis zur Trockenheit fortgesetzt werden, ohne dass etwas Anderes als ein höchst unbedeutender brauner Fleck zurückbleibt. Diess Destillat ist nun der reine Schwefelkohlenstoffäther.

Aber ehe ich diesen näher beschreibe, muss ich Einiges über den festen Körper anführen, welchen man bei der Bereitung desselben erhält. Die Substanz, welche man zuerst bei der Behandlung des xanthogensauren Kali's mit Jod erhält, ist, nachdem man sie durch Auswaschen mit hinlänglich Alkohol von anhängendem Oel völlig befreit hat, eine Mischung von viel Jodkalium mit etwas Schwefel. Das, was sich beim Concentriren der Flüssigkeit noch ausscheidet, ist eine Mischung von viel Schwefel und wenig Jodkalium. Ich habe keine andern Stoffe in dieser Masse finden können, namentlich verrieth der Schwefel bei der Destillation durchaus keinen Kohlenstoff.

Das schwarzbraune, firnissartige Residuum, welches man bei der ersten Destillation bis zur Trockenheit erhält, ist eine Verbindung von eigenthümlicher Beschaffenheit; die Menge desselben

war jedoch zu unbedeutend, um eine gründliche Untersuchung zu erlauben; aber dieser Rückstand schien auch aus demselben Grunde nicht wohl als ein wesentliches Nebenproduct angesehen werden zu können. Er löste sich zum grössten Theile in Wasser zu einer braunschwarzen, nach dem Filtriren klaren Flüssigkeit auf, welche äusserst schwach alkalisch reagirte. Salpetersäure wirkte lebhaft darauf ein; und setzte man zuerst ein wenig Stärkekleister zur Masse und fügte dann etwas Salpetersäure hinzu, so zeigte sich deutlich die Reaction auf Jod. Mit Salzsäure gab die Flüssigkeit einen röthlich-braunen, flockigen Niederschlag und die darüberstehende Flüssigkeit wurde farblos. Der getrocknete Niederschlag lieferte beim Erhitzen etwas Schwefel und eine kohlige Masse. Er scheint eine eigene Verbindung von Kohlenstoff, Schwefel und Jod zu sein, welche mit Kalium sich vereinigen kann.

Der auf die oben angeführte Art dargestellte Schwefelkohlenstoffäther ist ein hellgelbes, klares Liquidum, mit einem ziemlich starken, nicht angenehmen, aber doch auch gerade nicht sehr unangenehmen Geruch; von Geschmack ist er süsslich und verhält sich gegen Reagenzfarben neutral. Bei — 20° zeigt sich noch nicht die geringste Neigung zum Festwerden. Er lässt sich nur schwierig anzünden und muss dann im voraus stark erwärmt sein. Die Flamme verbreitet, wie sich von selbst versteht, den Geruch nach schwefliger Säure. Das specifische Gewicht ist bei 18° = 1,0703. Den Kochpunct suchte ich genau dadurch zu bestimmen, dass ich eine Portion in einem Kolben mit eingesetztem Thermometer erhitzte. In zwei Versuchen wurde der Siedepunct zwischen 210° und 212° gefunden. Die Quantität, mit welcher ich den Versuch anstellen musste, war nicht so gross, dass das Thermometer tief in die Flüssigkeit hineingesenkt werden konnte, weswegen möglicher Weise der Kochpunct noch ein wenig höher ist.

Der Schwefelkohlenstoffäther ist durchaus unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether nehmen ihn in jedem Verhältniss auf; er löst Jod auf und bildet damit eine braungefärbte, klare Flüssigkeit. Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht auf ihn ein, und wenn das Gemenge erwärmt wird, zeigt sich nur eine äusserst geringe Gasentwickelung. Concentrirte Salpetersäure wirkt anfangs fast gar nicht darauf, aber nachdem sie einige Augenblicke mit der Substanz vermengt ge-

wesen ist, tritt eine sehr gewaltsame Einwirkung ein, welche jedoch nicht zu einer näheren Untersuchung einzuladen scheint.

Die analytischen Untersuchungen nun dieses Productes ergaben folgende Resultate.

Ich fand es bequem, das Oel auf die folgende Weise in die Verbrennungsröhre zu bringen; ich nahm nämlich eine ca. 4 Zoll lange und ca. $\frac{1}{5}$ Zoll weite, an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre, welche aber der Länge nach aufgeschliffen war, so dass nur ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll an jedem Ende verschlossen blieb. In diese Röhre brachte ich Kupferoxyd, bestimmte das Gewicht desselben, fügte das Oel tropfenweise hinzu, so dass es über die ganze Menge des Oxyds ausgebreitet wurde, wog darauf wieder und schob nun diese Röhre schnell in die Verbrennungsröhre, wohinein vorher eine passende Menge einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd gebracht worden war, und füllte darauf die Verbrennungsröhre mit derselben Mischung an. Nun führte ich die Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes auf die gewöhnliche Weise aus.

I. 0,227 *) Grm. Aether gaben 0,327 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser, oder für 100 Th. Aether 144,47 Th. Kohlensäure und 59,415 Th. Wasser.

II. 0,125 Grm. Aether gaben 0,183 Grm. Kohlensäure und 0,075 Grm. Wasser, oder für 100 Th. Aether 146,4 Th. Kohlensäure und 60,0 Th. Wasser; also für 100 Th. Aether:

	I.	II.	Mittel.
Kohlenstoff	39,400	39,825	39,612
Wasserstoff	6,598	6,663	6,630.

Nun ist $\frac{3961,2}{75} = 52,816$ und $\frac{663,0}{6,2398} = 106,25$, und

$\frac{106,25}{52,816} = 2$; also enthält der Aether 2 At. Wasserstoff auf 1 At. Kohlenstoff.

Zur Bestimmung des Schwefels bediente ich mich meiner gewöhnlichen Methode, nämlich Verbrennung mittelst einer Mischung

*) *Anm. d. Uebersetzers.* In der Original-Abhandlung stehen die Zahlen 0,308 Grm. Aether und 0,150 Grm. Wasser, welche jedoch zu den *procentischen* Berechnungen nicht passen.

on Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron, Alles
ı vollkommen reinem Zustande, in einer Röhre wie zur Bestim-
ıung von Kohlenstoff und Wasserstoff; ferner Auskochen in einer
ilberschale unter Zusatz von mehr kohlensaurem Natron, und
iess so lange wiederholt, bis das zurückbleibende Kupferoxyd
ıit Salzsäure eine Auflösung lieferte, welche selbst durch Hin-
ellen während mehrerer Tage nach dem Zusatz von Chlorbaryum
ach nicht die geringste Unklarheit zu erkennen gab; darauf Rei-
igung der Röhre mittelst Salzsäure, Zusatz der letztern zu der
hon vorher mit Salzsäure übersättigten, durch das Filtriren und
uswaschen erhaltenen Flüssigkeit, Fällung in der Wärme mit
hlorbaryum, Sammeln der Niederschlages auf einem Filter,
ortbrennen des Filters und hinreichendes Ausglühen, Wägen,
bzug des übrigens sehr unbedeutenden Gewichtes der Asche des
ilters.

Der Aether wurde in die Verbrennungsröhre gebracht mit
ülfe der oben beschriebenen Glasröhre, zugleich mit einer Mi-
chung von Oxyd und kohlensaurem Natron.

I. 0,353 Grm. Aether gaben auf diese Weise 1,099 Grm. schwefelsauren Baryt, welches für 100 Th. Aether 311,33 Th. schwefelsauren Baryt ausmacht, folglich Schwefel: 42,96 Theile.

II. 0,186 Grm. Aether gaben 0,581 Grm. schwefelsauren Baryt, also für 100 Th. Aether 312,36 Th. schwefelsauren Baryt, folglich 43,095 Schwefel.

Die Versuche haben also im Ganzen ergeben für 100 Th.
ether:

Sauerstoff	=	10,731
Schwefel	=	43,027
Kohlenstoff	=	39,612
Wasserstoff	=	6,630.

Nun ist $\frac{1073,1}{100} = 10,73$; $\frac{4302,7}{201,165} = 21,3$ und $\frac{3961,2}{75}$
= 52,6. Das Verhältniss zwischen diesen Quotienten ist fast
nau = 1 : 2 : 5 und also muss die Zusammensetzung sein:

	At.		Berechnet.
Sauerstoff	1 =	100,000	10,640
Schwefel	2 =	402,330	42,815
Kohlenstoff	5 =	375,000	39,905
Wasserstoff	10 =	62,398	6,640
		939,728,	

und diese Zahlen stimmen, wie man sieht, hinlänglich mit denen überein, welche die Versuche ergeben haben.

Wir haben also in diesem Stoff, wie schon vorläufig angedeutet wurde, die Elemente von 1 At. Aether oder Aethyloxyd und von 1 At. Schwefelkohlenstoff, und es zweifelt gewiss Niemand daran, dass man ihn betrachte nmuss als $C_4 H_{10} O + C S_2$, so dass also dieser Stoff eine Bestätigung gewährt der Ansicht von Verbindungen zwischen einem Sulfuret und einem organischen Oxyd.

Die Art, auf welche der Schwefelkohlenstoffäther sich gegen eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol verhält, welches Verhalten ich erst mittheilen wollte, nachdem die Zusammensetzung nachgewiesen worden war, ist derselben entsprechend.

Löst man nämlich eine hinreichende Menge von Schwefelkohlenstoffäther in einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol auf und lässt die Auflösung 6 bis 10 Stunden in einem gut verschlossenen Glase stehen, so gerinnt dieselbe zu einer weissen, pulverförmig krystallinischen Masse. Die Auflösung riecht nun ziemlich deutlich nach Mercaptan. Wäscht man das Herauskrystallisirte auf einem Filter mit Alkohol aus, bis derselbe nichts mehr auflöst, so bleibt ein Salz zurück, welches in jeder Hinsicht sich wie kohlensaures Kali verhält. Unterwirft man nun das nach Mercaptan riechende Filtrat einer Destillation im Wasserbade unter Anwendung einer gut abgekühlten Vorlage, bis ungefähr $\frac{1}{4}$ übergegangen ist, so erhält man ein Destillat, welches in jeder Hinsicht sich verhält wie eine alkoholische Auflösung von Mercaptan; sie bildet namentlich mit essigsaurem Bleioxyd den gelben, stark glänzenden Niederschlag und mit einer Auflösung von Kupferchlorid und Goldchlorid den weissen Niederschlag.

Man kann also annehmen, dass diese Wirkung auf die Art vor sich geht, dass von $C_4 H_{10} O + C S_2$ sich C mit O aus dem Aether und mit 1 At. Sauerstoff von $H_2 O$ im Hydrate zu CO_2 ver-

bindet, und diese wieder mit KO, während das eine Schwefelatom sich mit dem Aethyl an der Stelle des Sauerstoffes verbindet, das andre Schwefelatom mit den 2 At. Wasserstoff und endlich der Schwefelwasserstoff mit dem Schwefeläthyl.

Aber bei längerem Stehen der Mischung und beim Erhitzen derselben treten mehrere Wirkungen ein, welche noch als Nebenwirkungen betrachtet werden müssen. Es bildet sich nämlich ein wenig Schwefelkalium und, wenigstens beim Hinstellen der Mischung während mehrerer Tage in einer wohlverschlossenen Flasche, ohne Erwärmung, xanthogensaures Kali. Wahrscheinlich geht die Bildung dieses Salzes, welche man, wie sich versteht, als die des Mercaptans begleitend sich denken kann, aber dann ohne dass zugleich kohlensaures Kali sich bildet, derjenigen des Schwefelkaliums voraus; das xanthogensaure Kali giebt nämlich leicht Schwefelkalium.

Der Unterschied in der Zusammensetzung des xanthogensauren Kali's und des Schwefelkohlenstoffäthers besteht darin, dass jenes ausser Kalium 1 At. Sauerstoff, 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Schwefel enthält, welche sich nicht im Schwefelkohlenstoffäther vorfinden. Das Kalium finden wir im ausgeschiedenen Jodkalium wieder und wahrscheinlich allen Schwefel in dem, der sich gleichzeitig ausscheidet; aber wo sollen wir das eine Kohlenstoffatom und das eine Sauerstoffatom suchen? Die Wirkung zwischen dem Salze und dem Jod geht, wie bereits bemerkt wurde, ohne die geringste Gasentwickelung von Statten, und es kann also nicht Kohlenoxyd allein sich gebildet haben. Aber vielleicht hat sich gleichzeitig mit dem Kohlenstoffäther eine Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Jod gebildet, entsprechend der bekannten Verbindung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor. Was sich nun zugleich gebildet hat, muss sich in der überdestillirten alkoholischen Flüssigkeit vorfinden.

Ich unterwarf diese der Destillation in einem Kolben bei mässiger Wärme, bis ungefähr noch $\frac{1}{6}$ Rückstand war. Dieser gab mit Wasser eine stark getrübte Flüssigkeit, die bei einiger Erwärmung einen ölartigen Körper absetzte, der in jeder Hinsicht sich wie Schwefelkohlenstoffäther verhielt. Das Destillat lieferte beim Zusammenschütteln mit 5 bis 6 Th. Wasser gleichfalls ein milchige Flüssigkeit, welche beim Hinstellen zuerst einen weissen

pulverförmigen Körper abzusetzen schien, welcher jedoch nicht gesammelt werden konnte; dagegen hatte sich eine Quantität eines hellgelben, glänzenden, durchsichtigen, ölartigen Körpers angesammelt, welcher einen von dem des Schwefelkohlenstoffäthers verschiedenen Geruch besass und welcher, nach der Leichtigkeit zu urtheilen, mit welcher er sich in Vergleich mit jenem absetzte, wahrscheinlich auch ein höheres specifisches Gewicht hatte. Dieser ölartige Körper ist auch dadurch vom Schwefelkohlenstoffäther verschieden, dass er sich leicht entzünden lässt und gewiss zu den sehr flüchtigen Stoffen gehört.

Beim Verbrennen dieses Stoffes, wobei sich eine hellblaue Flamme zeigte, blieb ein brauner, theerartiger Körper in bedeutender Menge zurück; dieser Körper glich sowohl hinsichtlich seines Aussehens, wie seines Geruches, einer Auflösung von vielem Jod in wenig Oel. Dieser braune Körper lieferte mit Stärkekleister in sehr grosser Menge die blaue Jodstärke, wohingegen das Oel, geradezu mit Stärke behandelt, keine Spur von Jod verrieth.

Es ist also wahrscheinlich, dass das eine Kohlenstoffatom und das eine Sauerstoffatom die angeführte Verbindung mit Jod bildet. Beim Verbrennen dieses ölartigen Körpers scheint ein Geruch nach schwefliger Säure sich zu zeigen, welcher jedoch vielleicht nur von einer Einmischung einer geringen Menge Schwefelkohlenstoffäthers herrührte. Die Quantität, welche ich von diesem ölartigen Körper erhielt, war nicht gross genug, um über denselben eine ausführliche und genaue Untersuchung anstellen zu können.

Im Destillate, welches ich bei der oben angeführten Concentrirung der alkoholischen Flüssigkeit erhielt, habe ich zuweilen Schwefelwasserstoff angetroffen, aber in so geringer Menge, dass derselbe sicher nicht als ein wesentliches Product angesehen werden kann.

LXX.

ərfahren, bei Vergoldungen und Versilberungen auf ılvanischem Wege die Quantität Gold und Silber kennen zu lernen, welche man angewandt.

Von

Maximilian,

Herzog von Leuchtenberg.

(*Bulletin scient. de St. Pétersbourg.*)

1) *Vergoldung.*

Die Vergoldung auf galvanischem Wege ist in neuester Zeit ı Auslande ganz in's allgemeine Leben übergegangen und brei- t sich auch hier immer mehr und mehr aus. Doch erleidet eselbe immer noch den Vorwurf, hinsichtlich der Dauerhaftig- eit mit der bisher üblichen Feuervergoldung nicht gleichen chritt halten zu können, ein Vorwurf, den die galvanische Ver- oldung auch in den meisten Fällen verdient, da man sich bei eren Anwendung so häufig durch die Leichtigkeit, dem Gegen- ande eine Goldfarbe zu geben, verführen lässt, und man sich af diese Weise oft nur mit einem Hauche von Gold begnügt. er Vergolder kannte auch bisher das Quantum Gold, welches r angewandt, sehr ungenau und konnte es nur bei kleinen egenständen durch Vor- und Nachwiegen erhalten, aber bei rossen Gegenständen war es unmöglich, da die gewöhnliche Vage nicht empfindlich genug ist, um die Differenz anzugeben.

Um nun diesem Uebel abzuhelfen, war es nothwendig, ein littel zu suchen, durch welches man erfährt, wie stark ein Stück af galvanischem Wege vergoldet worden ist. Nach mehreren ersuchen kam ich auf folgendes Verfahren, welches sich bisher ach *allen Contraproben* und *Controlirungen* als gut bewährte.

Die Gold-Auflösung muss sich vor ihrer Anwendung genau emessen in einem in Litres graduirten Gefässe befinden. Aus inem solchen mit Goldauflösung gefüllten Gefässe nimmt man ann ein Decilitre und dampft die Flüssigkeit bis zur Trockne b. Hierauf wiegt man genau die trockene Masse ab und legt avon 2 Grammen in einen tarirten Platintiegel, übergiesst diese lasse mit Schwefelsäure und stellt dann den Tiegel auf eine Veingeistlampe *mit doppeltem* Luftzuge. Anfangs erwärmt man

den Tiegel nur mässig. Die Bestandtheile dieser Masse, nämlich Cyankalium, Chlorkalium und Cyangold, zersetzen sich und entwickeln Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure; das kaustische und kohlensaure Kali aber, so wie Kalium aus den Cyan- und Chlorverbindungen, bilden mit der zugesetzten Schwefelsäure schwefelsaures Kali. Da bei dieser Operation Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff (Salzsäure) sich bilden — Ersteres gefährlich, Letzteres unangenehm ist —, so muss dieselbe mit Vorsicht gehandhabt und das Einathmen dieser Gase vermieden werden. Hat das Aufbrausen im Tiegel aufgehört, so bedeckt man denselben und steigert die Hitze der Weingeist-Lampe, bis der Tiegel glühend wird. Dabei schmilzt das schwefelsaure Kali, das ausgeschiedene Gold aber klebt sich an den Tiegel an. Das schwefelsaure Kali entfernt man dann durch mehrmaliges Aufgiessen von Wasser in den Tiegel, worauf das zurückbleibende Gold in dem Tiegel getrocknet und geglüht wird. Aus Vorsicht kann man das Wasser aus dem Tiegel in ein Glas schütten, um sich zu überzeugen, dass kein Theilchen Gold mit abgespült wird, was übrigens in der Regel selten der Fall ist.

Nach diesem Verfahren wiegt man den Tiegel mit dem zurückgebliebenen Golde, und die Differenz zwischen dem wirklichen Gewichte des leeren Tiegels und dem Gewichte desselben nach dem oben beschriebenen Verfahren giebt das Quantum Gold, welches in zwei Grammen jener Masse enthalten ist. Es ist dann ein Leichtes, zu berechnen, wie viel Gold ein Decilitre, und somit auch wie viel die ganze Masse enthält, welche man untersucht.

Nachdem man mit dieser Auflösung vergoldet hat, so nimmt man hiervon ein Decilitre, unterzieht es dem eben beschriebenen Verfahren, und die Differenz in dem Quantum Goldes, welche sich in den beiden Auflösungen ergiebt, bestimmt genau das Gewicht des zur Vergoldung verwandten Goldes.

2) *Versilberung.*

Die zur Versilberung gebrauchte Auflösung enthält Cyansilber, Cyankalium und Chlorkalium. Zur Probe wird aus der abgemessenen Menge, wie bei der Goldprobe, ein Decilitre genommen und abgedampft. Bei dieser Operation erhält die trockene Masse *ausser den* oben erwähnten Bestandtheilen noch kohlensaures

Kali. Bei dieser Probe verfährt man, was das Abwiegen der trockenen Masse und die Schlussberechnung betrifft, ganz wie bei der vorigen, und es ist auch anzurathen, nur 2 Grammen der aus einem Decilitre erhaltenen trockenen Masse zur Probe zu nehmen. Die eigentliche Bestimmung geschieht auf folgende Weise: Die 2 Grammen trockener Masse erwärmt man in einem Porcellantiegel und bringt sie zum Glühen und Schmelzen. Die Masse wird braun und es schmelzen hierbei Cyankalium, Chlorkalium und kohlensaures Kali. Cyansilber aber verwandelt sich in Paracyansilber, welches bald vollkommen reducirt wird. Nach 15 bis 20 Minuten Glühen süsst man die Masse durch Decantiren im Tiegel aus. Das Silber bleibt im Tiegel als eine schwammige Masse zurück, wovon man nichts beim Aussüssen verliert. Es wird dann getrocknet, geglüht und gewogen.

Die ersten Proben nach diesem Verfahren wurden in Thontiegeln gemacht, die man gewöhnlich bei Goldproben braucht. Die poröse Masse dieser Tiegel saugt aber einen Theil der geschmolzenen Salze in sich, wodurch ein Verlust an Silber entsteht. Aus einer Silberauflösung, die genau 5 Grammen chemisch reines Silber enthielt, reducirten sich in einem Porcellantiegel 4,96 und in einem Thontiegel nur 4,68 Grammen. Um den Beweis zu gewinnen, dass der Thontiegel Silber einsaugt, behandelte man selbigen hierauf mit Salpetersäure, und die erhaltene Flüssigkeit, nach Abdampfen der überflüssigen Säure mit einer Auflösung von Kochsalz versetzt, ergab eine Trübung.

Diese Proben könnten auch durch eine Zersetzung der trockenen Masse mit Schwefelsäure und durch nachheriges Glühen mit Potasche in einem Platintiegel gemacht werden, aber man erhält dann das Silber in fein zertheiltem Zustande, so dass man es durch Decantiren nicht ohne Verlust aussüssen kann. Das Aussüssen auf dem Filter aber vermindert sehr den praktischen Vorzug dieser Methode, nämlich die Erhaltung eines baldigen Endresultats.

St. Petersburg, am 12. Juni 1845.

LXXI.

Ueber einige Erscheinungen bei der Cupellation der Legirungen von Gold und Silber.

Von

A. Levol.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. Septbr.* 1845.)

Die Probirkunst ist bis jetzt nur in technischer Beziehung studirt und die merkwürdigen Erscheinungen, welche man dabei fortwährend beobachtet, entbehren im Allgemeinen einer genügenden Erklärung. Seit mehr als zwanzig Jahren mit dieser interessanten Kunst beschäftigt, konnte ich mich für eine gewisse Anzahl dieser Erscheinungen von alle dem überzeugen, was bei ihren Erklärungen zu wünschen übrig bleibt. Ich suchte neue, welche in besserem Einklange mit den Thatsachen ständen, und werde in Folgendem die Unzulässigkeit des grössten Theils dieser Theorien darthun.

Oxydationszustand des Bleies und des Kupfers in den gewöhnlichen Capellen.

Die Schriftsteller, welche über die Cupellation geschrieben haben, haben nichts über diesen Gegenstand angegeben. In Betreff des Bleies deutet Alles darauf hin, dass es nicht wohl anders als im Zustande des Oxyds vorhanden sein kann; die gelbe Farbe, welche die Capellen durch Einsaugen des Oxyds in höherer Temperatur annehmen, und alle übrigen Eigenschaften desselben sprechen dafür; beim Kupfer dagegen ist die Frage nicht durch eine ähnliche Betrachtung zu entscheiden. Die Capellen, welche von den Oxyden des Bleies und des Kupfers durchdrungen sind, zeigen eine dunkelgrüne Farbe nach dem Erkalten und an den Rändern erkennt man fast stets Kupferoxydul durch röthliche Färbung derselben. Auch findet diese Angabe in Berthier's Versuchen eine Stütze, aus welchen hervorgeht, dass das Kupferoxyd durch geschmolzene Bleiglätte in Oxydul übergeht. Ueberdiess stellte ich einige Versuche hierüber an, um diese Frage wenigstens für die übliche Cupellation zu entscheiden; diese entwickelten mit Salpetersäure in der That rothe Dämpfe, allein ich erkannte diesen Weg der Prüfung bald als fehlerhaft, indem auch blos mit

Bleioxyd durchdrungene sich eben so verhielten, was in einem Chlorgehalte der Capellen seinen Grund fand.

Ich stellte zwei neue Capellen in kleine runde Tiegel, so dass sie nur um einige Millimeter aus den Tiegeln herausragten, und erhitzte sie in einer Muffel so stark und so lange, bis aller kohlensaurer Kalk, welchen die Capellen noch enthalten konnten, zersetzt sein musste. Hierauf wurden sie gewogen und wieder in die Muffel gebracht, und als sie die nöthige Temperatur angenommen hatten, brachte ich in die eine 9 Grm. reines Blei und in die andere dieselbe Menge Blei + 0,5 Grm. Kupfer. Nach vollständiger Absorption der Metalle fand ich das Gewicht der ersteren Capelle um 0,640 Grm. vermehrt. Dieses Gewicht differirt von dem für die Sauerstoffaufnahme des angewandten Bleies berechneten = 0,695 Grm. um 0,055 Grm. Da diese Menge von 0,055 das bei der Operation verflüchtigte Blei ausdrückt, so musste ich sie zu dem bei der zweiten Cupellation mit dem Kupferzusatze erhaltenen Ueberschusse hinzuaddiren, welcher 0,730 Grm. betrug; die Summe beträgt 0,785 und die vom Kupfer aufgenommene Menge Sauerstoff 0,090 Grm. Ein zweiter, auf dieselbe Weise angestellter Versuch gab die folgenden Resultate: Verflüchtigtes Bleioxyd = 0,070 Grm., vom Kupfer aufgenommener Sauerstoff = 0,110 Grm.

Eine Quantität von 0,5 Grm. Kupferoxyd müsste aber 0,126 Sauerstoff aufnehmen, um CuO, und 0,063 Grm., um Cu_2O zu bilden. Der Theorie nach und auf einige andere Andeutungen gestützt, glaube ich, dass, wenn auch die angewandte Methode der Bestimmung auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann, diese Versuche wenigstens genügend sind, um zu zeigen, dass das Kupfer bei der gewöhnlichen Cupellation nicht vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist und dass es denselben in Folge dessen unter gewissen äusseren Umständen aufnehmen könne. Dieser Umstand diente mir zu einer neuen Erklärung des *Blickens*. Zuvor werde ich indessen noch einige Betrachtungen zur Stütze der vorliegenden Frage beibringen.

Es werden von den Capellen nur solche Metalloxyde aufgesogen, welche schmelzbar sind; die des Zinks, Zinnes, Nickels etc. z. B. nicht, während die des Bleies und des Wismuths aufgenommen werden. Vom Kupfer aber sind nur das Oxydul und Verbindungen *desselben mit dem* Oxyde schmelzbar, das reine Oxyd

ist es durchaus nicht und es muss daher die höhere Oxydation des Oxyduls erst nach dem Einsaugen in die Capelle stattfinden.

Das Blicken.

Die unter diesem Namen dem Probirer bekannte Erscheinung wird von den Autoren dem Verschwinden der letzten Reste des geschmolzenen Oxyds durch das Einsaugen der Capelle zugeschrieben. Aber es ist leicht einzusehen, dass diese Erklärungsweise nicht rationell ist, denn man versteht daraus nicht, auf welche Weise gegen das Ende der Operation, wo alle chemische Wirkung aufzuhören scheint, durch die Entfernung des Oxyds, welche ohnehin während der ganzen Dauer der Operation stattfindet, Hitze und Licht erzeugt werden könne. Dazu ist es bekannt, dass diese Erscheinung dann nicht eintritt, wenn in der Probe nicht viel Kupfer ist.

Nach einer andern Erklärungsweise, die ich aber für noch weniger haltbar halte, soll die das Blicken erzeugende Wärme durch die Aenderung des Aggregatzustandes entwickelt werden; es fällt meistens der Punct, wo das Metall fest wird, mit demjenigen, wo es blickt, fast zusammen; allein man könnte, da dieses ohnehin nicht immer der Fall ist, einwenden, dass die Erscheinung bei Proben von sehr hohem Gehalte gar nicht eintritt. Ich füge noch hinzu, dass man sie auch bei reinen Metallen, welche man auf neuen Capellen geschmolzen hat, nicht bemerkt.

Um nach meiner Ansicht das in Frage stehende Phänomen zu erklären, muss ich an den vorhin besprochenen Oxydationszustand des Kupfers erinnern. Gleichfalls ist die bekannte Eigenschaft des Silbers, den im geschmolzenen Zustande absorbirten Sauerstoff beim Erkalten plötzlich fahren zu lassen, zu berücksichtigen. Dieses vorausgesetzt, erkläre ich die Erscheinung des Blickens folgendermaassen:

Das Silber verliert im Erstarren den absorbirten Sauerstoff, welchen das Kupferoxydul, auf welchem die Probe liegt, an sich reisst, und indem derselbe vom Regulus an dieses übertritt, erleidet er beim Uebergange aus dem aufgelösten Zustande in den festen eine Aggregatzustandsänderung, und dieser Umstand ist nach meiner Ansicht die Ursache der Lichterscheinung. Es erklärt sich dadurch, weshalb die Erscheinung bei feinen Metallen *gar nicht* eintritt, indem dabei kein Abfliessen des Sauerstoffes in

das Innere der Capelle stattfinden kann und derselbe, indem er sich dabei gasförmig entwickelt, keine Wärme frei werden lässt, sondern sie vielmehr bindet. Die Erscheinung des Spratzens, womit ich mich weiter unten beschäftigen werde, unterstützt diese Betrachtungsweise noch mehr, in sofern sie bei reinem Metalle viel häufiger eintritt als bei Gegenwart von Kupfer.

Es verdient dabei ferner bemerkt zu werden, dass die Capellen, welche zum Probiren von kupferhaltigem Silber oder Gold gedient haben, stets einen schwarzen Fleck von Kupferoxyd da zeigen, wo das Korn erstarrt ist. Dieser Fleck, welcher immer von den übrigen mit Oxyd durchdrungenen Partien der Capelle absticht, ist um so weniger bemerklich, als die Proben weniger kupferhaltig sind. Man kann in der That das Korn im Momente der Erscheinung der Regenbogenfarben auf der Capelle herumführen, ohne dass es auch nur eine Spur hinterliesse, während es im Momente des Erstarrens stets jenen schwarzen Fleck erzeugt. Nicht immer ist die Capelle im Stande, allen Sauerstoff so schnell aufzusaugen, dass nicht noch ein Rückhalt davon bliebe, denn streng genommen sind selbst die kupferhaltigen Körner noch im Stande zu spratzen. Aber es ist eine dem Probirer wohl bekannte Thatsache, dass die Abwesenheit von Kupfer das Spratzen begünstigt.

Die Erscheinung des Spratzens.

Man versteht darunter das Aufblähen eines Metalles, dessen äussere, zuerst erstarrte Hülle durch die innere herausgedrängte, noch flüssige Masse ungestüm durchbrochen wird.

Man hat verschiedene Erklärungsweisen dafür vorgeschlagen; die älteste legte ihr eine physikalische Ursache zu Grunde, welche in der Contraction der äusseren erstarrenden Rinde, wodurch die innere Masse herausgepresst werde, bestehen sollte. Diese Hypothese, welche an und für sich rationell ist, konnte, so lange man keine genügendere hatte, beibehalten werden; man verliess sie indessen, als man fand, dass das geschmolzene Silber die eigenthümliche Eigenschaft habe, den atmosphärischen Sauerstoff aufzunehmen, den es beim Erstarren wiederum fahren lässt. Die grosse Menge (das 20fache Volumen des Metalles nach Gay-Lussac) des plötzlich entweichenden Sauerstoffes erklärt die Erschei-

nung zur Genüge. Diese Theorie wurde von den meisten Chemikern angenommen, bis man endlich glaubte, dieselbe, ohne die im Laufe der Zeit angenommenen Hypothesen zu bestreiten, durch eine neue ersetzen zu müssen. Nach dem Autor soll das feste Silber weniger dicht als das geschmolzene sein, und wenn ich es richtig verstanden habe, soll dann das eingeschlossene, noch flüssige Metall, indem es fest wird und dabei ein grösseres Volumen einnimmt, die anliegenden Theile fortdrängen und so die äusseren, bereits erstarrten Theile durchbrechen. Aber abgesehen davon, dass zu Barren ausgegossenes Silber viel mehr zusammengezogen als nach Art des Wismuths ausgedehnt erscheint, wie konnte sich der Beobachter so sehr täuschen und festes Silber auf flüssigem schwimmen sehen? Meinerseits habe ich sehr oft Silber schmelzen müssen und niemals jene Erscheinung beobachtet, welche mir gewiss nicht entgangen wäre. Es ist mir hingegen oft vorgekommen, dass ich bei Silber, welches zu Barren ausgegossen und, um die Sauerstoffabsorption zu verhüten, nicht mehr als nöthig erhitzt werden sollte, auf dem Boden des Tiegels noch ungeschmolzenes Metall fand. Kurz zusammengefasst, erscheint mir die Erscheinung des Spratzens, als durch den Sauerstoff veranlasst betrachtet, am meisten rationell zu sein, die einzige Erklärung, welche man für jetzt zulassen darf. Ich würde diesen Gegenstand nicht besprochen haben, wenn ich nicht weiter daran die Beseitigung eines Irrthums hätte anknüpfen wollen, welcher sich in den meisten Werken findet, dass nämlich eine geringe Beimengung von Gold das Spratzen verhindern solle. Um zu beweisen, dass diese Behauptung irrig sei, könnte ich mich darauf beschränken, dass es allen Probirern bekannt ist, wie schwer es ist, das Spratzen bei Feingoldproben zu verhüten, während das Korn etwa gegen ein Viertel seines Gewichtes Gold enthält.

Es schien mir indessen immerhin interessant zu sein, durch einige Versuche die Grenze, bei welcher das Gold das Spratzen hindert, zu bestimmen. Diese tritt nach meinen Untersuchungen bei Legirungen von Gold und Silber zu gleichen Theilen ein. Herrscht aber das Silber vor, so tritt wenige Augenblicke nach dem Erstarren der äussern Theile das Spratzen ein und es ist dabei bemerkenswerth, dass die herausgetretene Masse stets viel *ärmer* an Gold ist als die zurückbleibende Legirung, und zwar in *einem constanten* Verhältnisse, so wie es die folgenden Resultate

m Legirungen zeigen, welche aus reinem Gold und reinem Silber auf der Capelle zusammengeschmolzen wurden.

I. Metall.	Gehalt des ausgetriebenen Theiles.		Gehalt des Rückstandes.	
	I.	II.	I.	II.
Silber	902	902	863	863
Gold	98	98	137	137
	1000	1000	1000	1000.

Diese Resultate zeigen durch die Uebereinstimmung, dass die ausgetriebene Masse sowohl als die zurückbleibende homogen ist.

II. Eine weniger goldreiche Legirung:

Metall.	Ausgetriebener Theil.	Zurückbleibender Theil.
Silber	962	941
Gold	38	59
	1000	1000.

III. Der von voriger Substanz hinterbliebene Theil:

Silber	958	938
Gold	42	62
	1000	1000.

IV. Der von voriger Substanz hinterbliebene Theil:

Silber	951	930
	49	70
	1000	1000.

Alle diese Versuche zeigen nicht nur, dass das Gold, wenn nur nicht bis zum gleichen Gewicht in seiner Legirung mit Silber steigt, das Spratzen nicht hindert, sondern auch, dass die Quantität Gold der zurückbleibenden Masse in einem constanten sehr einfachen Verhältnisse zu der durch das Spratzen mit fortgerissenen Quantität stehe. Es ist dieses, wie man aus den Versuchen sieht, das Verhältniss von 3:2. Beim ersten Versuche t es 1,4:1, beim zweiten 1,6:1, beim dritten 1,5:1 und endlich beim letzten 1,4:1. Es ist vielleicht möglich, dass man von diesen Beobachtungen in manchen Fällen, um den Goldgehalt im goldhaltigen Silber zu vergrössern, Gebrauch machen könne.

Die vorigen Bemerkungen sind deshalb für den Probirer wichtig, weil sie zeigen, dass man nicht das goldhaltige Silber nach Proben von solchen Massen beurtheilen darf, welche auch nur die geringsten Spuren vom Spratzen zeigen, so wie dieses bei dem im Grossen gewonnenen Silber der Fall ist. Es liegt im Interesse seiner Verantwortlichkeit, das goldhaltige Silber erst nach dem Umschmelzen mit einigen Tausendtheilen Kupfer auf seinen Gehalt zu prüfen, wodurch das Spratzen verhindert wird.

LXXII.

Ueber die Anwendung des Alkoholometers zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, namentlich von Oel- und Fettsubstanzen.

Vom
Prof. **Scharling.**

(Aus den Verhandlungen der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Copenhagen.)
Vom Verfasser mitgetheilt.

In neuerer Zeit hat man vorgeschlagen, das Alkoholometer zur Untersuchung des specifischen Gewichtes auch von andern Substanzen zu benutzen, deren Gewicht geringer ist als das des Wassers, und besonders hat man sich dieses Instrumentes bedient zur Bestimmung der Güte der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten von Oelen und der Fettsubstanzen überhaupt. Es ist nämlich oftmals von Wichtigkeit, dass die Oele und Fettstoffe, ungeachtet die meisten viele Eigenschaften gemein haben, nicht zufällig oder absichtlich verwechselt oder gemischt werden. Es ist hier indessen nicht die Absicht, die verschiedenen Mittel anzuführen, welche die Wissenschaft zur Untersuchung der verschiedenen Oele und Fettsubstanzen darbietet, sondern es werden hier nur einige Resultate mitgetheilt über die Anwendung des Alkoholometers zur Untersuchung solcher Substanzen.

Als ein Haupthinderniss bei der Anwendung des Alkoholometers zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Fettsubstanzen betrachtet man namentlich den Umstand, dass die verhält-

nissmässig bedeutende Dicke des Stieles nothwendig bewirkt, dass die auf dem Stiele angebrachten Abtheilungen ziemlich klein ausfallen; man hat deswegen in Deutschland wie in Frankreich angefangen, eigene sogenannte Oelwagen einzuführen, welche vom Alkoholometer nur dadurch abweichen, dass der Stiel verhältnissmässig weit dünner und zuweilen auch kürzer ist, z. B. bei dem von Fischer in Leipzig.

Laurot's Oelwage unterscheidet sich von andern Flüssigkeitswagen namentlich dadurch, dass dieselbe bei 80° R. angewandt wird. Laurot nimmt nämlich an, dass das specifische Gewicht der Oele bei dieser Temperatur die grösste Verschiedenheit zeigt. Obgleich, wie man später sehen wird, diese Ansicht nicht richtig ist, so hat doch die hohe Temperatur den anerkannten Vorzug, dass die Oele bei derselben weit dünnflüssiger sind und deswegen auch das Instrument um so freier in der Flüssigkeit sich bewegen lässt.

Scharling hat eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verschiedener Fettsubstanzen, theils mittelst eines von Nissen verfertigten Alkoholometers mit doppelter Scala, theils mittelst einer eigenen Flüssigkeitswage. Die Instrumente wurden angewandt theils bei einer Temperatur von 9° R., zum Theil aber auch bei höheren Wärmegraden und namentlich nach Laurot's Vorschlag bei 80° R. Da Scharling keine ausführliche Beschreibung der Laurot'schen Methode und Apparate kannte, so liess er sich eine Art von Wasserbad machen, welches aus 2 Cylindern von verzinntem Eisenblech bestand, von denen der innere 1″ im Durchmesser und 13″ Höhe, der äussere dagegen 2″ Durchmesser und 14″ Höhe hatte. Der Zwischenraum wurde mit Wasser angefüllt und dieses nach Belieben mittelst einer Spirituslampe erhitzt. Um bei 80° R. gradiren zu können, muss man das Wasser 20 bis 25 Minuten vollkommen kochend halten; denn eher erreicht die Fettmasse nicht die gehörige Wärme.

Tabelle I.

A. Name der Fettsubstanzen.	*B.* Alkoholometer von Nissen, mit doppelter Scala, angewandt b. 9° R.		*C.* Entsprechendes specifisches Gewicht bei 9° R.	*D.* Aeltere A gaben der cifischen wichte, g den dur directe Wägung
	Grade nach Spend.	Grade nach Trall.		
Rüböl (Winter-Raps), gelb	$9\frac{11}{16}$	$56\frac{1}{2}$	0,9228	0,9182
Rapsöl (S.-Raps), grünlich	$9\frac{3}{4}$	$56\frac{3}{4}$	0,9223	0,9139 b. 1
Rüböl, raffinirt, gelb	10	$58\frac{1}{2}$	0,9179	0,9121
Wildes Senföl (*Phalaris canariensis*)	$9\frac{11}{16}$	$56\frac{1}{2}$	0,9228	—
Hanföl (ganz frisch)	9	$52\frac{1}{8}$	0,9317	0,9276 b. 1
Leinöl	$8\frac{25}{64}$	$48\frac{3}{4}$	0,9383	0,9347 b. 1
Altes Mohnöl	$5\frac{7}{8}$	$32\frac{1}{2}$	0,9630	—
Dorschleberthran	$9\frac{1}{16}$	$52\frac{1}{2}$	0,9313	0,923—0, bei $17\frac{1}{2}$°
Meerkalbsthran	$9\frac{7}{16}$	55	0,9260	—
Heller Seehundsthran	9	$52\frac{1}{8}$	0,9317	0,937 b. 16
Dunkler Seehundsthran	$9\frac{3}{16}$	$52\frac{7}{8}$	0,9303	0,918 b. 20
Südseethran	10	$58\frac{1}{4}$	0,9195	—
Faröischer Thran	$9\frac{1}{4}$	$53\frac{1}{4}$	0,9293	—
Aechter Thran v. *Uranodon rostratus* (*Döglingstran*)	$12\frac{3}{4}$	$74\frac{1}{2}$	0,8807	0,8680 b. 2
Derselbe (Handelswaare)	$10\frac{1}{16}$	$58\frac{3}{4}$	0,9175	—
Kepörkakthran (*Balaena boops Fabr.*)	$9\frac{3}{8}$	$54\frac{1}{2}$	0,9270	0,927 b. 20
Tunnolikthran (*Balaena physalus L.*), dick und sehr unklar	—	—	—	—
Rindertalg	—	—	—	—
Schweinefett	—	—	—	—
Elaïnsäure	$10\frac{23}{32}$	$62\frac{1}{8}$	0,9107	—
Stearinsäure	—	—	—	0,854 b. 75 1,01 bei 15
Stearinsäure, woraus die sog. Margarinlichter bereitet werden	—	—	—	—
Spermaceti	—	—	—	0,943 b. 15
Wachs	—	—	—	—
Mischung von Elaïnsäure u. Stearinsäure, wie sie aus der Kalkseife in den Stearinfabriken ausgeschieden wird	—	—	—	—

Tabelle I.

E. Alkoholometer von Nissen, mit doppelter Scala, angewandt bei 80° R.		F. Unterschied der Grade bei 9° R. u. bei 80° R.		G. Fischer's Oelwage.	
Grade nach Spendr.	Grade nach Tralles.	Nach Spendrup.	Nach Tralles.	Fischer's Angaben.	Scharling's Angaben.
$13\frac{15}{19}$	81	$4\frac{1}{4}$	$24\frac{1}{2}$	37—38	$37\frac{1}{2}$
$13\frac{63}{64}$	$81\frac{1}{4}$	$4\frac{15}{64}$	$24\frac{1}{2}$	—	$37\frac{3}{4}$
$13\frac{63}{64}$	$81\frac{1}{4}$	$3\frac{63}{64}$	$22\frac{3}{4}$	38—39	$38\frac{3}{4}$
$13\frac{7}{8}$	$80\frac{1}{2}$	$4\frac{3}{16}$	24	—	$37\frac{1}{2}$
$13\frac{5}{16}$	$77\frac{1}{2}$	$4\frac{5}{16}$	$25\frac{3}{8}$	30—31	32
$12\frac{3}{4}$	$74\frac{1}{2}$	$4\frac{23}{64}$	$25\frac{3}{4}$	29—30	$28\frac{1}{2}$
$11\frac{1}{8}$	$64\frac{3}{4}$	$5\frac{1}{4}$	$32\frac{1}{4}$	—	19
$13\frac{1}{4}$	$77\frac{1}{4}$	$4\frac{3}{16}$	$24\frac{3}{4}$	—	$32\frac{1}{4}$
$13\frac{3}{4}$	80	$4\frac{5}{16}$	25	—	36
$13\frac{1}{4}$	$77\frac{1}{4}$	$4\frac{1}{4}$	$25\frac{1}{8}$	—	32
$13\frac{1}{4}$	$77\frac{1}{4}$	$4\frac{1}{16}$	$24\frac{3}{8}$	—	33
$14\frac{3}{32}$	82	$4\frac{3}{32}$	$23\frac{3}{4}$	33—34	39
$13\frac{5}{8}$	79	$4\frac{3}{8}$	$25\frac{3}{4}$	—	35
—	$93\frac{7}{8}$	—	$19\frac{3}{8}$	—	—
$14\frac{17}{64}$	83	$4\frac{13}{64}$	$24\frac{1}{4}$	—	$39\frac{1}{4}$
$13\frac{9}{16}$	$9\frac{1}{4}$	$4\frac{3}{16}$	$24\frac{3}{4}$	—	35
$13\frac{15}{16}$	81	—	—	—	—
$14\frac{1}{4}$	83	—	—	—	—
$14\frac{1}{16}$	$81\frac{31}{32}$	—	—	—	—
$14\frac{7}{8}$	$86\frac{1}{2}$	$4\frac{5}{32}$	$24\frac{3}{8}$	—	$44\frac{1}{4}$
$15\frac{49}{64}$	$91\frac{3}{4}$	—	—	—	—
$15\frac{3}{4}$	$91\frac{1}{2}$	—	—	—	—
—	$95\frac{3}{4}$	—	—	—	—
—	$94\frac{3}{4}$	—	—	—	—
$15\frac{1}{4}$	$88\frac{5}{8}$	—	—	—	—

Tabelle II.

Name der Fettsubstanzen.	Eigenthümliche von Scharling construirte Flüssigkeitswage.			
	b. 25° R.	b. 29° R.	b. 80° R.	Unterschied der Grade bei 25 u. 80° R.
Rüböl (Winter-Raps), gelb	44	54	175	131
Rüböl, raffinirt, gelb	39	53	174	135
Hanföl (ganz frisch)	1	11	137	136
Heller Seehundsthran	6	16½	140	134
Dunkler Seehundsthran	3½	12½	136	132½

Da Scharling fand, dass die ungleiche Ausdehnung der Oele durch die Wärme den von Laurot angegebenen Vortheil zum Theil wieder aufhob, so entstand die Frage, ob nicht vielleicht der Grund zu der Verschiedenheit der von Scharling und von Laurot gefundenen Resultate in der Abweichung der Grade des Alkoholometers zu suchen sei. Scharling construirte deswegen eine Oelwage mit einer Scala, worauf alle Abtheilungen gleich gross und von der Art waren, dass man in Folge der Dünnheit des Stieles selbst kleine Veränderungen sehr deutlich bemerken konnte. Die mit diesem Instrumente angestellten Beobachtungen sind in der Tabelle II angeführt. Es konnten nur wenige Oele mit diesem Instrumente untersucht werden, weil dasselbe bei vielen Fettsubstanzen sich als nicht anwendbar erwies. So sank es z. B. zu tief ein im erwärmten Thran von *Uranodon rostratus* (*Döglingstran*). Indessen sind die in der Tabelle angeführten Beobachtungen hinreichend, um die Richtigkeit des unter No. 3 angegebenen Resultats zu beweisen.

Aus den oben angeführten Tabellen geht hervor:

1) Dass ungereinigtes Rüböl bei 9° R. ein grösseres specifisches Gewicht besitzt als Südseethran und Döglingsthran.

2) Dass Fischer's Angabe hinsichtlich des sogenannten Südseethrans entweder unrichtig ist, oder wahrscheinlicher, dass Südseethran, als eine Mischung von mehreren Sorten Thran, von sehr ungleicher Beschaffenheit vorkommt.

3) Dass Laurot's Angabe, dass die Oele bei 80° R. meist verschiedene specifische Gewichte zeigten, unrichtig ist, da die ungleiche Ausdehnung der Oele durch die Wärme zuweilen

den Unterschied geringer macht, anstatt ihn zu vergrössern. So dehnt sich Rüböl weniger aus als Hanföl, Leinöl, Mohnöl und mehrere Arten von Thran. Wenn man das Hanföl mit dem dunklen Seehundsthran vergleicht, so tritt sogar der Fall ein, dass das Hanföl bei 9° R. ein grösseres specifisches Gewicht hat als der dunkle Seehundsthran, bei 80° R. aber ein geringeres. Das Hanföl dehnt sich nämlich um so viel mehr aus als der dunkle Seehundsthran, dass es bei einer Wärme, die etwas niedriger ist als der Kochpunct des Wassers, dasselbe specifische Gewicht hat wie der Seehundsthran, und beim Kochpuncte des Wassers ein geringeres.

4) In einzelnen Fällen wird eine Vergleichung des specifischen Gewichtes zweier Oele zuerst bei 9° und dann bei 80° ein neues Mittel darbieten zur Prüfung der Reinheit der Oele.

5) In vielen Fällen wird man mit dem Alkoholometer eben so wie mit den sogenannten Oelwagen entdecken können, ob Rüböl mit andern Fettsubstanzen vermischt ist, aber nicht in allen Fällen.

6) Die gewöhnlichen Alkoholometer, namentlich solche, deren Grade nicht zu klein sind, können zum Theil mit demselben Nutzen angewandt werden wie die sogenannten Oelwagen. Auf Fischer's Oelwage ist die Scala so kurz, dass man weder altes Mohnöl gradiren kann, weil dessen specifisches Gewicht zu gross ist, noch Döglingsthran, weil dessen specifisches Gewicht zu klein ist. Die mit einer Scala nach Tralles versehenen Alkoholometer gestatten in der Regel eine genauere Ablesung als die, deren Scala nach Spendrup eingetheilt ist. Noch besser sind solche Alkoholometer, bei welchen beide Scalen angebracht sind, da dann die eine als eine Art von Nonius für die andere dienen kann. Eine Hauptschwierigkeit bei Anwendung der Alkoholometer zur Gradirung der Oele ist die grosse Verschiedenheit in der Dicke der Röhre, an welcher man die Scala anbringt; denn da man fast nicht vermeiden kann, dass das Instrument im Anfang etwas zu tief in das Oel hineinsinkt, so hängt sich eine ungleiche Menge Oel dem Theile des Instrumentes an, welcher oberhalb der Flüssigkeit bleibt. Dadurch entsteht oft eine Ungleichheit in der Gradirung desselben Oeles

mit zwei verschiedenen Alkoholometern, welche dadurch vergrössert wird, dass man nicht immer, wie beim Weingeist oder Branntwein, die Grade ablesen kann, indem man die Oberfläche der Flüssigkeit durch die Flüssigkeit selbst beobachtet.

Dass das Alkoholometer trotz dieser Unvollkommenheiten in gewissen Fällen zur Gradirung der Oele mit Glück angewandt werden könne, hat Scharling unter andern dadurch gezeigt, dass gerade die ungleichen Angaben des Alkoholometers bei verschiedenen Sorten von Döglingsthran ihn zuerst darauf aufmerksam machten, dass der von den verschiedenen Kaufleuten verkaufte Döglingsthran den einen oder andern Zusatz erhalten habe; denn wie man aus der angeführten Tabelle ersieht, sinkt das Alkoholometer bis zu $12\frac{3}{4}°$ Spendrup oder $74\frac{1}{2}°$ Tralles bei 9° R. in dem Döglingsthran, welcher von der königl. faröischen Handlung ihm überlassen war, während der in der Stadt gekaufte Döglingsthran das Alkoholometer nur bis $10\frac{1}{16}°$ Spendrup oder $58\frac{3}{4}°$ Tralles bei 9° R. sinken liess. Da der Döglingsthran für Lampen ein weit besseres Brennmaterial ist als ein andrer Thran und ziemlich leicht zu einem ganz oder beinahe geruchlosen Oele gereinigt werden kann, so ist es von Wichtigkeit, dass ein Jeder sich leicht von der Reinheit desselben überzeugen könne. Noch wichtiger würde diess sein, wenn derselbe vielleicht bei näherer Untersuchung sich als Arzneimittel anwendbar zeigte.

Scharling ist gegenwärtig beschäftigt mit einer chemischen Untersuchung dieser besondern Thransorte.

Schliesslich bemerkte Scharling, dass der Grund, weswegen er es für wichtig hielte, recht genau das Verhalten der Oele gegen das Alkoholometer zu untersuchen, ungeachtet diess Instrument in dieses Hinsicht vieles zu wünschen übrig liesse, der sei, dass das Alkoholometer sehr allgemein verbreitet und der Gebrauch desselben vielen Personen hinlänglich bekannt sei; wo hingegen eine eigne Oelwage oder vielleicht gar andere zusammengesetztere Apparate weniger angewandt werden möchten, weil ihre Anwendung theils längere Zeit, theils auch ausführlichere Methoden erforderte.

LXXIII.

Weitere Notiz über das Leuchten des Phosphors.

Von

C. F. Schönbein.

Es wird zwar allgemein von den Chemikern angenommen, dass das Leuchten des Phosphors in atmosphärischer Luft im engsten Zusammenhange mit der Oxydation dieses Körpers stehe; es ist indess meines Wissens noch nicht ermittelt worden, ob Phosphor in den Gasen, welche freien Sauerstoff enthalten, in denen jene Substanz aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchtet, auch nicht einmal spurenweise oxydirt werde, ob also Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur gegen ungebundenen Sauerstoff chemisch indifferent sich verhalte. Folgende Thatsachen dürften vielleicht über den fraglichen Punct einigen Aufschluss geben.

1) Wird ein Stück Phosphor von reiner Oberfläche in ein geräumiges, mit trockenem Sauerstoff gefülltes Gefäss gebracht, so leuchtet bekanntlich jene Materie bei gewöhnlicher Temperatur in dem genannten Gase nicht. Hat der Phosphor auch Tage lang mit dem Sauerstoff in Berührung gestanden, so zeigt Lakmustinctur nicht die geringste Veränderung, wenn sie in das Gefäss gegossen wird; eben so wenig besitzt der über Phosphor gestandene Sauerstoff die Eigenschaft, den Jodkaliumkleister oder das Guajacharz *) zu bläuen, Pflanzenfarben zu zerstören, Platin negativ zu polarisiren u. s. w. Es zeigt aber dieser Sauerstoff den Geruch nach Phosphor und das Vermögen, einen in ihn gehaltenen Platinstreifen rasch positiv zu polarisiren; welche Wirkungen, wie meine frühern und Grove's neuere Versuche diess darthun, dampfförmigem Phosphor zukommen.

2) Bringt man ein Stück Phosphor, mit einem feuchten Streifen blauen Lakmuspapieres umwickelt, in eine mit reinem, aber wasserhaltigem Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so leuchtet, wie wohl bekannt, jener Körper bei gewöhnlicher Temperatur in einer

*) Wie demnächst an einem andern Orte gezeigt werden soll, ist das Ozon dem Chlor auch darin ähnlich, dass es wie dieses das Guajacharz rasch bläut. Ein Streifen Filtrirpapier, mit Guajactinctur getränkt und in eine Ozonatmosphäre eingeführt, nimmt schnell eine blaue Färbung an, weshalb auch diese Tinctur für Ozon beinahe ein eben so empfindliches Reagens abgiebt wie der genannte Kleister.

solchen Luft ebenfalls nicht; es bleibt aber auch unter diesen Umständen das Lakmuspapier gänzlich unverändert und tritt kein Ozon auf, woraus erhellt, dass Phosphor gegen feuchten Sauerstoff gerade so wie gegen das trockene Gas sich verhält.

3) Stellt man den gleichen Versuch in feuchter atmosphärischer Luft oder in feuchtem Knallgas an, und steht in einem derartigen Gasgemenge der Phosphor entweder mit nassem Lakmuspapier oder mit Lakmustinctur in Berührung, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur die Pflanzenfarbe rasch geröthet; gleichzeitig wird aber auch von einer solchen Luft ein mit Jodkaliumkleister oder Guajactinctur getränkter Papierstreifen gebläut, Platin negativ polarisirt u. s. w., und leuchtet unter diesen Umständen der Phosphor lebhaft im Dunkeln.

4) Werden feuchter atmosphärischer Luft oder feuchtem Knallgas auch nur kleine Mengen ölbildenden Gases, oder Aetherdampfes, oder Schwefelwasserstoffgases beigemengt und Phosphor, umwickelt mit nassem Lakmuspapier, in ein solches Luftgemenge gebracht, so röthet sich das genannte Papier durchaus nicht, wie lange auch bei gewöhnlicher Temperatur die erwähnten Materien in Berührung stehen mögen; eben so wenig leuchtet auch der Phosphor oder tritt Ozon auf unter den angegebenen Umständen.

Aus diesen Thatsachen scheint zu erhellen: 1) dass fester wie gasförmiger Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem und feuchtem Sauerstoff in Berührung stehen kann, ohne sich auch nur spurenweise zu oxydiren; 2) dass unter denselben Umständen der Phosphor gegen freien Sauerstoff, der mit Stickstoff oder Wasserstoff und Wasserdampf gemengt ist, chemisch indifferent sich verhält, vorausgesetzt, dieser Sauerstoff enthalte Gase oder Dämpfe, welche bei gewöhnlicher Temperatur das Ozon entweder zerstören oder mit demselben sich verbinden; 3) dass die langsame Oxydation des Phosphors und das damit verknüpfte Leuchten, welche in atmosphärischer Luft stattfinden, verursacht werden nicht sowohl durch freien ungebundenen Sauerstoff, als durch die unter dem Einflusse des Phosphors in bestimmten (freien Sauerstoff haltenden) Gasgemengen sich bildende, höchst oxydirende Substanz (Ozon); 4) dass der Phosphor für sich allein diese oxydirende Materie aus feuchtem Sauerstoff nicht zu bilden im *Stande ist.*

Auf welche Weise die Anwesenheit des Stickstoffes, oder des Wasserstoffes, oder der Kohlensäure in freiem feuchtem Sauerstoff die Erzeugung des Ozons veranlasst, vermag ich immer noch nicht anzugeben.

Schliesslich noch eine Bemerkung. Dass der Phosphor, welcher doch als eine der verbrennlichsten Substanzen gilt, bei gewöhnlicher Temperatur selbst nicht einmal in feuchtem Sauerstoff sich merklich oxydirt, scheint mir eine sehr beachtenswerthe Thatsache zu sein; denn sie zeigt, dass es nicht der im Wasser blos aufgelöste Sauerstoff ist, welcher die langsame Verbrennung des Phosphors verursacht.

Da viele unorganische und organische Materien weder in trockenem Sauerstoff noch trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich oxydiren, diess aber wohl bei Gegenwart von Wasser thun, so möchte man geneigt sein zu vermuthen, dass diese langsamen Oxydationen auch nicht durch freien Sauerstoff, sondern auf eine ähnliche Weise bewerkstelligt werden wie die langsame Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, und es dürfte vielleicht bei einem genauern Studium der Umstände, unter welchen die unter dem gedoppelten Einflusse des Wassers und des Sauerstoffs bewerkstelligten langsamen Oxydationen jener Materien erfolgen, sich herausstellen, dass denselben (den Oxydationen) immer die Bildung eines zusammengesetzten oxydirenden Agens vorausgeht und dieses letztere es ist, welches die langsamen Verbrennungen verursacht. Wie ich diess schon an einem andern Orte ausgesprochen habe, scheint mir das vom Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zur feuchten atmosphärischen Luft gezeigte Verhalten den Charakter eines Fundamentalphänomens zu haben, d. h. die in der feuchten Atmosphäre vor sich gehende langsame Oxydation so vieler Körper durch die gleiche Ursache zu Stande gebracht zu werden, auf welcher die langsame Verbrennung des Phosphors in der nämlichen Luft beruht.

Basel, im November 1845.

LXXIV.

Sillimanit.

Bower analysirte zuerst den Sillimanit und fand darin:

	1.	2.
Kieselsäure	43,00	42,67
Thonerde	54,21	54,11
Eisenoxyd	2,00	2,00
Wasser	0,51	
	99,72	98,78.

Sill. Journ. VIII. 113. 1824.

Später fand Mair in Thomson's Laboratorium 18,5 Proc. Zirkonerde, ausserdem 38,67 $\dddot{Si}$; 35,11 $\dddot{\bar{Al}}$; 7,22 $\dddot{\bar{Fe}}$. Thomson hat später Gelegenheit gehabt, ein schönes, mehrere Zoll langes Exemplar zu untersuchen, welches ihm durch seine grosse Aehnlichkeit mit dem Bucholzit auffiel. Die physikalischen Eigenschaften sind nach Thomson die des Bucholzits und die Zusammensetzung gleichfalls mit diesem und dem Fibrolit übereinstimmend. Er fand nämlich:

Kieselsäure	45,65
Thonerde	49,50
Eisenoxydul	4,10
	99,25.

Das Eisenoxydul soll nach Thomson nur eingemengt sein; dass nicht Eisenoxyd darin sei, schliesst er aus der Farbe. *Phylosoph. Magaz.* XXVI. *p.* 536.

Mit dieser Analyse nicht sehr übereinstimmend und namentlich von der des Bucholzits von Brandes und Thomson sehr abweichend sind die Untersuchungen von Connel und Norton.

Diese fanden:

	C.	N.
Kieselsäure	36,75	37,70
Thonerde	58,95	62,75
Eisenoxyd	0,99	2,28
	96,69 *)	102,73 **).

---

*) Connel im *Edinb. phil. Journ. XXXI.* 232.

**) *Dana, Syst. of Mineral.* 378.

Es scheint aus diesen bedeutenden Abweichungen hervorzugehen, dass unter dem Namen Sillimanit verschiedene Mineralien bezeichnet werden.

LXXV.
Ueber rothes und gelbes Bleioxyd *).

Die Identität der gelben und rothen Glätte und einer dritten Modification in weissen durchsichtigen Krystallen ist schon von Mitscherlich vor längerer Zeit angegeben worden. Er stellte sie auf nassem Wege dar, indem er eine concentrirte Kalilösung in der Hitze mit Bleioxyd sättigte; beim Erkalten scheiden sich grosse, gelbe Blätter aus. Aus verdünnten Lösungen erhält man das Bleioxyd in weissen, durchsichtigen Krystallen. Aus der erstern Lösung scheiden sich neben den gelben Blättern auch rothe ab, die in grösserer Menge gebildet werden, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Lösung eines Bleioxydsalzes setzt und die Masse eine Zeit lang sieden lässt.

Lehrbuch II. 2, 235.

Literatur.

Ueber das Ozon im Boden, als die unerschöpfliche Quelle des Stickstoffes, und über dessen Verhalten bei der Vegetation. Von Dr. Fr. Schmalz. 8.

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Für Anfänger bearbeitet von Dr. C. R. Fresenius. Mit einem Vorworte vom Prof. Dr. Justus Liebig. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Mit Holzstichen. gr. 8. Fein Velinp. geh. 1⅓ Thlr. Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn.

Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für

---

*) *Vergl. d. Journ. Bd.* XXXVI. 177.

Anfänger und Geübtere bearbeitet von Dr. C. Remigius Fresenius, Prof. d. Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute zu Wiesbaden, zuvor Privatdocenten der Chemie zu Giessen und Assistenten am chemischen Laboratorium daselbst. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Gr. 8. Fein Velinpap. Geh. 2⅓ Thlr. Braunschweig, Druck u. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn.

Die Chemie in technischer Beziehung. Von Friedrich Köhler. Fünfte verbesserte und erweiterte Ausgabe. Berlin, Verlag von G. W. F. Müller. 1846.

Grundlinien der physiologischen und pathologischen Chemie für Aerzte und Studirende. Von Dr. Hermann Hoffmann. Mit 1 Tafel Abbildungen. Heidelberg, academische Verlagshandlung von C. F. Winter. 1845.

George Cuvier's Briefe an C. H. Pfaff aus den Jahren 1788 bis 1792, naturhistorischen, politischen und literarischen Inhalts. Nebst einer biographischen Notiz über G. Cuvier von C. H. Pfaff. Herausgegeben von Dr. Behn, Prof. an der Universität zu Kiel. Mit Cuvier's Portrait und 6 Steindrucktafeln. Kiel, Schwers'sche Buchhandlung. 1845.

Geologie von Alexander Petzholdt. Zweite durchaus umgearbeitete und stark vermehrte Auflage. Mit 68 eingedruckten Holzschnitten. Leipzig, Verlag von Carl B. Lorck. 1845.

Geschichte der Chemie. Von Dr. Hermann Kopp, ausserordentl. Prof. der Phys. und Chemie an der Universität Giessen. 3. Theil. Mit dem Bildnisse H. Davy's. Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn. 1845.

Précis de chimie organique par M. Charles Gerhardt, Prof. à la faculté des sciences de Montpellier etc. Tome deuxième. Paris, Fortin, Masson et Co. Juin 1845.

Die Gährungschemie von Carl J. N. Balling, ord. Prof. etc. Dritter Band. Auch u. d. Titel:

Die Branntweinbrennerei und die Hefenerzeugung, wissenschaftlich begründet und dargestellt von Carl Balling. Mit Tabellen und 1 Kupfertafel. Prag, Verlag der Calve'schen Buchh. (Tempsky.) 1845.

LXXVI.

Ueber den Einfluss der Fucus-artigen Pflanzen auf die Formationen der Erde; über den Metamorphismus im Allgemeinen und insbesondere über die Metamorphose des scandinavischen Alaunschiefers.

Vom

Prof. ***G. Forchhammer.***

(Aus dem *Report of the British Association for the Advancement of Science for* 1844.)

Von den Geologen erwarten wir Aufklärung über die grossen Massen von löslichen und unlöslichen Substanzen, welche die zahlreichen Flüsse in's Meer führen, auf welche Weise dieselben wieder abgelagert und zur Bildung neuer Schichten der Erdrinde verwendet werden. Hinsichtlich der unlöslichen Massen, welche bei weitem den grössten Theil dieser in den Ocean geführten Substanzen ausmachen, haben die Geologen in der That mit hinreichender Klarheit bewiesen, dass grosse Ablagerungen von Sand und Thon ihnen ihren Ursprung verdanken; aber kaum hat jemals ein Naturforscher versucht, zu erklären, was aus der beträchtlichen Menge von auflöslichen Substanzen wird, welche das Regenwasser vom festen Lande auflöst und zuletzt dem Meere zuführt. Unter diesen Substanzen sind die von dem aufgelösten Gips herrührende Schwefelsäure und das kieselsaure Kali, welches bei der Zersetzung des Feldspaths in löslichen Zustand versetzt wird, die wichtigsten, wenn auch durchaus nicht die einzigen, welche man antrifft. Wenn man die Massen von Thon, welcher durch Zersetzung von Feldspath entstanden ist, betrachtet und bedenkt, dass eine gewisse Quantität Alkali (hauptsächlich Kali), diesem Thon entsprechend, vom Wasser muss aufgelöst worden sein, so muss wohl einem jeden Beobachter die Frage aufstossen, wo denn diese enorme Quantität von alkalischen Substanzen hingekommen und welche Verbindungen sie eingegangen ist, da wir nur eine höchst unbedeutende Menge derselben im Seewasser wiederfinden.

Es ist einleuchtend, dass diese Substanzen durch irgend eine bestimmende Kraft aus dem Wasser des Oceans wiederum ab-

geschieden werden müssen, um in den an den Küsten ode der Tiefe des Meeres sich niederschlagenden Schichten in ei unlöslichen Zustande sich ablagern zu können. In der That ähnliche Processe der Auflösung und Niederschlagung den Ge gen schon seit lange bekannt und haben zur Erklärung geol scher Phänomene vortreffliche Hülfsmittel abgegeben. Un bare Quellen führen beträchtliche Quantitäten von kohlens Kalk in's Meer, indem alle Flüsse mehr oder weniger schwefel ren Kalk enthalten; freilich zeigt die Analyse des Meerwa nur unbedeutende Spuren von Kalk, aber wir bemerken auch, die Schalthiere und Corallen allenthalben und fortwährend schäftigt sind, diesen Kalk aus dem Wasser auszuziehen, und sie zuletzt denselben in der Form von festen Kalksteinlagen setzen. Die Ursache der Gegenwart einer nur so geringen M Kalk im Seewasser ist gerade dieselbe, welche uns erklärt, w wir in der Atmosphäre so wenig Kohlensäure antreffen; Urs also, welche beständig wirksam sind, versehen dieselbe i wieder mit der Substanz, welche dem vegetabilischen Leben lut unentbehrlich ist. Die Pflanzen entziehen der Atmos eben so schnell die Kohlensäure, als die unterirdische Hitze, Verbrennung und das animalische Leben dieselbe erzeugen. gleiche Weise entziehen die niedern Thiere dem Meere den fast in demselben Augenblicke, als Flüsse und submarine Qu ihn zuführen; und nothwendig muss in Folge einer ähnliche sache das Kali und die Schwefelsäure, welche so viele un ständig thätige Zersetzungen zuletzt dem Oceane beimengen dem Meerwasser immer wieder verschwinden.

Die Vegetation des Meeres hat, vom geologischen Ges puncte aus, die Aufmerksamkeit der Forscher nur in geri Maasse angeregt, und während die Landpflanzen in jedem g gischen Systeme eine wichtige Rolle spielen, ist die ganze tation des Oceans fast unbeachtet geblieben, ausgenommen, weit die Fucus-artigen Formen den Geologen, welche sich h sächlich mit fossilen Pflanzen beschäftigt haben, ein Gegen näherer Betrachtung gewesen sind. Die Masse jedoch von tabilischen Substanzen, welche jährlich die Fucus-artigen Pf erzeugen, ist ausserordentlich gross, und die Quantität von ralsubstanzen, welche ihre Asche enthält, ist weit grösser a der Landpflanzen, und es muss das Seegras, hinsichtlich s

mineralischen Bestandtheile, nothwendig einen bedeutenden Einfluss ausüben auf die Bildung und die Umänderung der sich ablagernden Erdschichten. Aus diesem Grunde hielt ich es für nothwendig, die Asche der Fucus-artigen Pflanzen zu analysiren; die zu diesen Analysen benutzten Pflanzen aus verschiedenen Familien dieser Classe und von sehr verschiedenen Gegenden der Erde verdankte ich der Güte meiner Freunde, des Prof. Schouw, Dr. Vahl und Hrn. Liebmann. Die Analyse selbst wurde nach der folgenden Methode ausgeführt.

Das getrocknete Seegras wurde gewogen, eingeäschert und die Asche gewogen; die so erhaltene Quantität an Asche ist nicht ganz mit dem wirklichen Gehalte übereinstimmend, zum Theil weil etwas kohlige Substanz, welche von den Salzen umschlossen war, der Verbrennung entging und also die Menge der auf diese Art dargestellten Asche vergrössern musste. Auf der andern Seite erscheint die Quantität etwas zu gering wegen des Verlustes an Kohlensäure, welche aus dem kohlensauren Kalke und der kohlensauren Magnesia ausgetrieben worden ist; hin und wieder wird auch eine geringe Menge der Sulphate zu Sulphureten reducirt und veranlasst so gleichfalls einen Verlust. Alle diese Ursachen von kleinen Fehlern haben jedoch auf das allgemeine Resultat der Analyse keinen Einfluss. Um die einzelnen Bestandtheile der Asche zu bestimmen, wurde diese mit Wasser ausgezogen, so lange sich etwas darin auflöste, und aus dieser Auflösung, nachdem dieselbe mittelst Salpetersäure und in einzelnen Fällen mittelst Salzsäure war sauer gemacht worden, die Schwefelsäure durch ein Barytsalz herausgefällt und der Ueberschuss an Baryt wiederum durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Der Kalk wurde sodann durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak präcipitirt und die Magnesia (wenn etwas zugegen war) mittelst einer Auflösung von reinem Baryt ausgeschieden. Der Niederschlag, welcher aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt und aus Magnesia bestand, wurde mit Schwefelsäure behandelt und die Auflösung, die die Magnesia enthielt, durch phosphorsaures Natron und einen Ueberschuss von Ammoniak präcipitirt. Aus der alkalischen Lösung, welche ausser Kali und Natron einen Ueberschuss an Baryt enthielt, wurde der Baryt mittelst kohlensauren Ammoniaks niedergeschlagen, darauf Salmiak hinzugesetzt, bis das Kali und Natron in Chloride waren verwandelt worden, worauf das Ganze zur Trockne eingedampft

und erhitzt wurde, um den Ueberschuss von Salmiak auszutreiben, und dann das Ganze gewogen.

Um die Menge des Kali's zu bestimmen, wurde das Salz aufgelöst und mit einem Ueberschuss von Platinchlorid eingedampft, die trockene Masse mit Alkohol (der über 40 Proc. enthielt) behandelt und aus dem Gewichte des Kaliumplatinchlorids das Gewicht des Chlorkaliums und aus diesem das des Kali's berechnet.

In den meisten Fällen wurde die Menge des Natrons durch Rechnung aus dem Gewicht des Chlornatriums gefunden, welches wiederum durch Subtraction des Gewichtes des Chlorkaliums von dem Totalgewichte der Chloralkalien bestimmt worden war. In einigen Fällen wurde die Menge des Chlornatriums auf die Weise bestimmt, dass man die alkoholische Lösung von Chlornatrium und Platinchlorid mit schwefelsaurem Ammoniak versetzte, die Flüssigkeit dann, um alles Platin zu präcipitiren, zur Trockenheit abdampfte, das Salz in Wasser auflöste, die Lösung filtrirte und nach dem Eindampfen bis zur Trockenheit den Rückstand erhitzte, um den Salmiak auszutreiben, wo dann zuletzt das reine Chlornatrium zurückblieb. Zuweilen wurde auch die Menge des in der Asche enthaltenen Chlors mittelst salpetersauren Silbers bestimmt.

Der in Wasser unlösliche Theil der Asche wurde in Salzsäure aufgelöst, welche den Sand ungelöst zurückliess; darauf wurde die Flüssigkeit verdünnt und mit Ammoniak präcipitirt. Dieses Präcipitat ist in der Tabelle als phosphorsaurer Kalk angegeben, weil dieser den grössten Theil desselben ausmachte; jedoch enthielt es zuweilen ein wenig Thonerde und Eisen- und Manganoxyd. Die Gegenwart der Phosphorsäure wurde nachgewiesen durch Auflösen des Niederschlages in Salzsäure, Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure, wodurch schwefelsaurer Kalk niedergeschlagen wurde; die zurückbleibende alkoholische Auflösung wurde mit einem Ueberschuss von Ammoniak vermischt, worauf eine alkalische Lösung von Chlormagnesium und Salmiak phosphorsaure Magnesia-Ammoniak niederschlug.

Die Aschen aller Pflanzen aus der Fucus-Classe, die ich analysirt habe, enthalten phosphorsauren Kalk. Der Kalk und die Magnesia, welche in dem unlöslichen Theil der Asche sich befanden, wurden auf dem gewöhnlichen Wege abgeschieden. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Bestandtheile der von mir analysirten Aschen verschiedener Fucus-artiger Pflanzen. Die

Kalk verbundene Kohlensäure der Asche ist nicht bestimmt. Kieselerde befand sich in einigen Fällen in der Asche als Sand, cher der Pflanze mechanisch anhängend gewesen war, zuwei- aber befand sich dieselbe in einem Zustande, der es wahrschein- machte, dass sie zu der Constitution der Pflanze gehört hatte, ches jedoch nicht völlig ausgemacht worden ist. Die grosse ntität Manganoxyd, welche ich in der Asche von *Padina pavo-* fand, ist merkwürdig und Zweifel erregend, da ich nicht Gele- heit hatte, zur genaueren Bestimmung dieses Punctes meine lyse zu wiederholen.

Name.	Fundort.	Familie.	In 100	
			Total-gewicht der Asche.	Schwefelsäure.
1. *Conferva fracta marina*	Hoffmansgave, Dänemark	*Confervaceae* *Confervoideae*	nicht best.	5,51
2. *Ulva, sp.*	Havanna	*Confervaceae* *Ulvaceae*	"	3,87
3. *Caulerpa, sp.*	Vera Cruz	*Confervaceae* *Siphoneae*	"	5,06
4. *Laminaria latifolia*	Hoffmansgave	*Phyceae* *Halyserideae*	13,62	1,45
5. *Laminaria digitata*	Helgoland	*Phyceae* *Halyserideae*	nicht best.	5,05
6. *Eklonia buccinalis*	Cap der guten Hoffnung	*Phyceae* *Halyserideae*	14,27	1,89
7. *Padina pavonia*	Westindien	*Phyceae* *Halyserideae*	34,75	4,46
8. *Durvilaea utilis*	Chile	*Phyceae* *Fucaceae*	nicht best.	4,04
9. *Fucus vesiculosus*	Taarbek, dän. Küste am Sund	*Phyceae* *Fucaceae*	"	2,86
10. " "	Grönland	*Phyceae* *Fucaceae*	16,22	2,06
11. *Halidrys siliquosa*	Hoffmansgave	*Phyceae* *Fucaceae*	15,65	3,44
12. *Sargassum vulgare*	Campechebay	*Phyceae* *Fucaceae*	22,58	3,61
13. *Sargassum cacciferum*	Atlant. Ocean	*Phyceae* *Fucaceae*	11,62	2,22
14. *Furcellaria fastigiata*	Kattegat	*Florideae* *Cryptonemeae*	18,92	5,85
15. *Chondrus crispus*	Kattegat	*Florideae* *Cryptonemeae*	20,61	8,50
16. *Chondrus plicatus*	Hoffmansgave	*Florideae* *Cryptonemeae*	11,23	1,64
17. *Iridaea edulis*	Hesseloe Kattegat	*Florideae* *Cryptonemeae*	9,86	1,28
18. *Polysiphonia elongata β. denudata*	Hoffmansgave	*Florideae* *Rhodomeleae*	17,10	4,63
19. *Delesseria sanguinea*	Kattegat	*Florideae* *Delesserieae*	13,17	5,13

Theilen der getrockneten Pflanze.						
Chlor.	Phosphorsaurer Kalk etc.	Kalk.	Magnesia.	Kali.	Natron.	
nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	
"	"	"	"	"	"	
"	"	"	"	"	"	
2,41	1,47	0,95	0,78	2,68	1,66	0,08 Kieselerde.
4,77	1,42	1,87	nicht best.	4,24	5,48	0,11 —
0,13	0,78	2,76	0,73	2,67	2,39	0,48 —
nicht best.	3,93	23,54	nicht best.	nicht best.	nicht best.	8,19 Manganoxyd. (? ?)
3,85	0,91	2,51	0,17	2,46	5,62	
0,23	1,05	2,35	1,19	0,98	1,05	1,20 Kieselerde.
2,30	1,49	0,49	1,10	2,64	5,22	
2,84	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	
4,28	0,81	4,03	1,09	5,00	5,82	
nicht best.	0,69	5,38	0,68	0,09	0,81	0,19 Kieselerde.
"	0,71	1,08	1,98	3,83	4,44	0,04 Manganoxyd.
"	0,15	1,41	2,34	3,57	3,86	
1,20	0,80	1,02	0,70	0,76	2,25	2,77 Sand.
0,05	1,18	0,52	nicht best.	1,19	0,86	
1,34	0,48	0,47	2,32	3,43	2,02	0,48 Kieselerde.
nicht best.	0,49	0,29	0,75	1,73	2,69	1,56 Sand und Kieselerde.

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass die Fucus-artigen Pflanzen hauptsächlich Schwefelsäure dem Seewasser entziehen; die Menge derselben ist immer sehr beträchtlich und niemals geringer als 1,28 Proc. vom Gewichte der ganzen getrockneten Pflanze. In einer Pflanze steigt dieselbe bis auf 8,50 Proc., eine Quantität, welche ausserordentlich gross ist, wenn man die ungeheuren Massen von Fucus-Pflanzen bedenkt, welche im Meere wachsen, und ich glaube, dass man im Durchschnitt 4 Proc. Schwefelsäure in dem trockenen Seegras annehmen kann; das Mittel der 19 Analysen giebt 3,82 Proc. Diese Schwefelsäure ist verbunden mit Kali, Natron und Kalk und würde nach der Zersetzung der Pflanze wiederum von dem Wasser des Oceans aufgelöst werden, wenn sie nicht einer Einwirkung ausgesetzt wäre, von welcher ich weiter unten sprechen werde.

Nächst der Schwefelsäure ist das Kali der wichtigste Bestandtheil der Asche der Fucus-Arten. Es wird nur in sehr geringer Menge im Meerwasser gefunden, aber es bildet einen wichtigen Bestandtheil in der Zusammensetzung der Fucus-Pflanzen, welche im Durchschnitt $2\frac{1}{2}$ Proc. der getrockneten Pflanze von dieser Substanz enthalten; die mittlere Quantität, wie sie in 14 Analysen gefunden wurde, beträgt nämlich 2,52 Proc.

Zunächst dem Kali verdient die Magnesia die Aufmerksamkeit des Lesers. Im Durchschnitt ist über 1 Proc. vom Gewichte der getrockneten Pflanze in der Asche enthalten, eine Quantität, welche die des Kalks übertrifft und wohl noch mehr übertreffen mag, als aus der Tabelle hervorgeht, weil eine nicht unbeträchtliche Menge Kalk von den zahlreichen kleinen Schalthieren und Corallen herrührt, die dem Seegras anhängen. Es ist noch unentschieden, ob aller Kalk in der Form von kohlensaurem Kalk oder ob solche Kalksalze in den Fucus-Pflanzen existiren, deren Säure bei der Verbrennung Carbonate bildet, oder ob aller zur Constitution dieser Pflanzen gehörige Kalk nicht mit Schwefel- und Phosphorsäure verbunden sei. Magnesia trifft man im Meerwasser in grosser Menge an, die Schalthiere und Corallen scheinen keine besondere Anziehung für diese Substanz zu haben, und da die Ursachen, welche dieselbe in den Ocean bringen, beständig thätig sind, so möchte die Menge derselben im Zunehmen begriffen sein. Die Fucus-artigen Pflanzen jedoch absorbiren einen Theil dieser ausserordentlich grossen Menge von Magnesia und setzen ihn in den

Schichten ab, welche die festen Substanzen des Seegrases enthalten, in so weit sie in Wasser unlöslich sind.

Phosphorsäure ist immer in der Asche der Seegräser vorhanden und wahrscheinlich immer verbunden mit Kalk.

Ich muss noch von den Substanzen, welche man in den Fucus antrifft, des Chlors Erwähnung thun, aber seine Menge ist sehr verschieden und man kann nicht daran zweifeln, dass einige von diesen Pflanzen (wenigstens zu gewissen Jahreszeiten) kein Chlor enthalten; und wo nur geringe Spuren dieser Substanz gefunden worden sind, wie in der *Eklonia buccinalis*, *Iridaea edulis* und *Delesseria sanguinea*, da rühren dieselben von den Salzen des Meerwassers her, welche den getrockneten Pflanzen noch anhängen. Auf der andern Seite ist es höchst wahrscheinlich, dass das Chlor oftmals, wo es gefunden wurde, nicht zufällig gegenwärtig ist und dass das wahrscheinlich mit Natrium verbundene Chlor (zu gewissen Zeiten) eine bedeutende Rolle spielt in dem Leben der Fucus-Pflanzen, während es zuweilen ganz verschwinden mag; denn es findet sich z. B. eine bedeutende Menge Kali in der Kartoffelpflanze, während dieselbe blüht, aber nachher nimmt die Menge desselben bedeutend ab.

Ein Exemplar von *Fucus vesiculosus*, im August 1844 im Sund aufgenommen, gewaschen und getrocknet, lieferte beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäss 28,88 Proc. Kohle, welche wieder 13,33 Proc. Asche lieferte; die Menge der eigentlichen Kohle betrug also 15,55 Proc.

Diese chemische Constitution der Asche der Fucus-Arten erklärt uns verschiedene wichtige Phänomene in dem organischen Leben überhaupt. Es ist jetzt nicht mehr zweifelhaft, dass die ursprüngliche Fruchtbarkeit des Bodens und auch zum Theil die durch Dünger hervorgebrachte von den Mineralsubstanzen abhängig ist, welche entweder eine bleibende oder vorübergehende Rolle in dem Leben der Pflanzen spielen und unter denen die Schwefelsäure, Phosphorsäure und das Kali, wenn sie auch in der geringsten Menge in dem Boden vorkommen, zum Wachsthum der meisten unserer cultivirten Pflanzen absolut unentbehrlich sind. Alle diese Substanzen werden unaufhörlich aus dem Boden ausgewaschen und zuletzt dem Oceane zugeführt, deren Pflanzen wiederum sie in sich aufnehmen; und wenn der in der Nähe der Meeresküste lebende Landmann die Seegräser als Dünger auf seine Felder bringt,

so giebt er auf diese Weise dem Lande die Substanzen zurück, welche der Regen aus demselben ausgewaschen hat.

Bekanntlich leben unzählige kleine Crustaceen, besonders aus der Familie der Amphipoden, auf den Fucus-Arten unserer Küsten und sind millionenweise versteckt in den halbverfaulten Haufen dieser Pflanzen, welche die See auswirft. Sie entziehen denselben Phosphorsäure und Schwefelsäure, Kalk und Magnesia; denn die Asche der Krabbenschalen besteht nach meiner Analyse aus schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia nebst einer *so geringen Menge von kohlensaurem Kalk*, dass dieser wahrscheinlich von kleinen Schalthieren herrührt, welche den Krabben anhängen. Bekanntlich sind die kleineren Crustaceen direct oder indirect das Hauptnahrungsmittel für die Fische und Cetaceen, so dass also der phosphorsaure Kalk in den Knochen der grösseren Seethiere ursprünglich den Seegräsern entnommen ist; also auch in dem Ocean ist die Phosphorsäure der organischen Wesen durch die Pflanzen in die Thiere übergegangen.

Die freiwillige Zersetzung der Fucus-Arten und besonders des *Fucus vesiculosus* ist folgende: Nachdem er einige Tage der Wirkung der Wärme und des Wassers ausgesetzt gewesen ist, beginnt eine Gährung, während welcher eine bedeutende Quantität Kohlensäure erzeugt wird und auch eine flüchtige Substanz, welche sich nicht von dem gewöhnlichen Weingeiste zu unterscheiden scheint; es tritt also eine vollständige Weingährung ein. Wenn diese beendigt ist, fängt die ganze Masse zu faulen an und eine sehr zusammengesetzte Wirkung beginnt, durch welche die Sulphate in Sulphurete umgewandelt werden. Bischof in Bonn zeigte schon vor mehreren Jahren, dass diese Wirkung immer Statt hat, wenn auflösliche Sulphate in Berührung kommen mit organischen, der faulen Gährung ausgesetzten Substanzen; und wer jemals die an der Küste aufgeworfenen Haufen von Seegras bemerkt hat, der wird auch den Geruch von Schwefelwasserstoff verspürt haben, der sich aus den Schwefelalkalien durch die Berührung mit der Kohlensäure des sich zersetzenden Seegrases und der atmosphärischen Luft entwickelt. In der Nähe von Copenhagen ist die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aus dem Seegrase oft so bedeutend, dass das Silber in den der Küste nahe gelegenen Landhäusern beständig durch die Wirkung dieses Gases geschwärzt wird.

Wenn die Seegräser in diesem Zustande der Zersetzung mit Eisenoxyd in Berührung kommen, so tritt eine andere Veränderung ein und der Schwefel verbindet sich durch doppelte Zersetzung mit dem Eisen zu Schwefelkies, während der Sauerstoff mit dem Kalium, Natrium und Calcium sich verbindet. Diese Zersetzung kann man sehr schön an der westlichen Küste der Insel Bornholm in der Ostsee beobachten, wo eine Eisenquelle aus dem untern Oolith in eine kleine Bucht der See sich ergiesst, wo eine grosse Menge von *Fucus vesiculosus* beständig an die Küste geworfen wird. Alle Geschiebe auf dem Grunde des Meeres sind überzogen mit einer schönen gelben, metallischen Rinde von Eisenkies, welcher sich unverändert erhält, so lange er von dem Meereswasser bedeckt wird, aber, der Luft ausgesetzt, bald in schwefelsaure Eisenoxyde sich verwandelt. Es ist klar, dass diese Wirkung der gegenwärtigen Erdperiode angehört, da abgerundete Bruchstücke von Ziegelsteinen denselben Ueberzug haben, wo eine Eisenquelle, die aus einem Bohrloche herausfliesst, kaum länger als 50 Jahre existirt hat. Dieselbe Wirkung findet auch statt, wenn eine Lösung von Schwefelkalium mit eisenhaltigem Thon in einem verschlossenen Gefässe eine Zeit lang sich selbst überlassen bleibt; der Thon nimmt eine schwarze Farbe an, und wenn man, nach dem Auswaschen mit Wasser, verdünnte Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und es wird Eisenoxydul aufgelöst. Es folgt also hieraus, dass, wo immer in Fäulniss übergegangene Seegräser mit eisenhaltigem Thon in Berührung kommen, Schwefelkies sich bilden muss, welcher den Thon durchdringt und beim Verwittern zuerst schwefelsaures Eisenoxydul bildet, und wenn kein Kalk zugegen ist, zuletzt in Folge einer neuen Zersetzung in schwefelsaure Thonerde sich verwandeln wird. Wenn dagegen kohlensaurer Kalk auf das schwefelsaure Eisenoxyd einwirkt, so wird nach und nach Gips gebildet werden.

Das Kali, welches bei der Zersetzung des Schwefelkaliums sich bildet, wirkt auf den Thon (kieselsaure Thonerde) ein und geht mit demselben eine unlösliche Verbindung ein, welche wahrscheinlich auch Wasser enthält. Um diese Thatsache, welche mir zur Erklärung geologischer Phänomene von hoher Bedeutung zu sein scheint, genauer zu untersuchen, habe ich eisenhaltigen Thon eine

Zeit lang der Einwirkung einer Lösung von Schwefelkalium ausgesetzt, und zwar mit folgendem Erfolge:

39,043 Gran (engl. Gewicht) eisenhaltigen Thons aus der tertiären Formation von Stowerhoved auf der Insel Fyen wurden mit Hülfe von Flusssäure analysirt und lieferten 0,184 Gran Chlorkalium = 0,47 Proc. Chlorkalium = 0,30 Proc. Kali.

41,957 Gran desselben Thons, einige Tage lang der Einwirkung einer Auflösung von Schwefelkalium ausgesetzt, gaben bei der Behandlung mit Flusssäure u. s. w. 0,930 Gran = 2,22 Proc. Chlorkalium = 1,42 Proc. Kali.

61,653 Gran desselben Thons, ebenfalls der Wirkung einer Auflösung von Schwefelkalium ausgesetzt, gaben 1,719 Gran = 2,79 Proc. Chlorkalium = 1,76 Proc. Kali.

Es möchte der Einwurf gemacht werden, dass diess Kali vielleicht einen Theil der Auflösung ausgemacht habe, welche nicht vollständig aus dem Thon ausgewaschen worden sei. Diess ist jedoch nicht der Fall, denn nachdem der Thon so weit ausgewaschen war, dass beim Verdampfen der Flüssigkeit kaum noch eine Spur von löslicher Substanz übrig blieb, wurde derselbe vom Filter genommen, mit einer grossen Quantität Wasser aufgerührt und wiederum auf einem neuen Filter gesammelt. Es konnte nicht vermieden werden, dass das Schwefeleisen während dieses lange fortgesetzten Auswaschens sich oxydirte, und dass die schwarze Farbe des Thons sich allmählig in eine gelblich-rothe verwandelte. Aber nachher, als der Thon untersucht wurde, enthielt er eine nur sehr geringe Quantität von Schwefelsäure, und es scheint eine Wirkung zwischen dem schwefelsauren Eisen und dem mit dem Thon verbundenen Kali Statt gehabt zu haben, durch welche schwefelsaures Kali sich gebildet hatte, das als auflöslich in Wasser die Menge des mit dem Thon verbundenen Kali's vermindern musste. Einmal verfuhr ich beim Auswaschen des Thons so vorsichtig, dass keine bemerkbare Oxydation stattfand, aber unglücklicher Weise war die Substanz nicht im voraus gewogen worden, und deswegen konnte dieser Versuch, obgleich die Menge des Kali's bedeutend grösser zu sein schien als in den andern Versuchen, nicht als Beweis dienen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass bei einer längern *Wirkung* zwischen dem eisenhaltigen Thon und dem Schwefelka-

lium eine grössere Menge Kali sich mit dem Thon verbinden würde; und in jedem Falle zeigen diese Versuche, dass, wo immer Seegras im letzten Stadium seiner Zersetzung auf eisenhaltigen Thon einwirken kann, Schwefelkies sich bildet und eine Quantität Kali sich mit dem Thon zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung vereinigt.

Da alle hier analysirten Fucus-Arten, welche den verschiedensten Gegenden, von Grönland bis zum Aequator und dem Cap der guten Hoffnung, so wie verschiedenen Familien dieser Pflanzenclasse angehören, beträchtliche Mengen von Schwefelsäure und Kali enthalten, so muss bei allen die beschriebene Wirkung stattfinden, wenn übrigens die andern Bedingungen vorhanden sind, und wir können mit Recht hieraus schliessen, dass auch die Fucus-artigen Pflanzen der früheren Perioden der Erde ähnliche Umwandlungen in dem Thone des Meeres hervorgebracht haben.

Die silurischen Schichten der scandinavischen Halbinsel und der Insel Bornholm enthalten in ihren ältesten Theilen mächtige Lager von Alaunschiefer, welcher in vielen Alaunfabriken verarbeitet wird, und dieser Alaunschiefer hat einen grossen Vorzug vor den Schiefern der Kohlenformation Deutschlands und eines Theils von Frankreich, weil er die hinreichende Quantität Kali enthält, welche zur Alaunbereitung nothwendig ist. Nach meinen Analysen dieses Alaunschiefers von Bornholm und von der Kirche zu Opsloe, in der Nähe von Christiania, enthält er die folgenden Bestandtheile:

	Bornholm.		*Opsloe.*
Kieselerde	59,86		65,44
Thonerde	15,89		14,87
Kalk	0,99		0,15
Magnesia	1,68		1,34
Kali mit einer kleinen Menge Natron	3,72		4,59
		Natron	0,48
Schwefel	0,82		1,25
Eisen	0,50		1,05
Kohle	8,65	Eisenoxyd	0,75
Wasser	6,90		
	99,01.		89,92

Sauerstoff Stickstoff Phosphorsäure	quantitativ nicht bestimmt.	Kohle Wasser Sauerstoff Stickstoff Phosphorsäure	nicht bestimmt.

Bei der Vergleichung dieser zwei Analysen ist die gefundene Aehnlichkeit der Zusammensetzung beider Steinarten sehr interessant, da dieselbe beweist, dass während dieser Formation zu derselben Zeit in allen Gegenden Scandinaviens, wo diese Formation bisher gefunden wurde, dieselben Wirkungen thätig gewesen sind. Der einzige Unterschied besteht in der Menge der Kieselerde, von welcher in dem Opsloer Schiefer über 6 Proc. mehr gefunden wurden als in dem von Bornholm; alle andern Bestandtheile stimmen ihrer Menge nach so völlig überein, wie es bei den einfachen krystallisirten Mineralien aus verschiedenen Gegenden der Erde der Fall ist. Diese von mir analysirten Schiefer enthalten den Schwefelkies nicht in dem unbewaffneten Auge sichtbaren Theilchen. Aber überall, wo dieser Alaunschiefer vorkommt, findet man auch besondre Lager, welche eine bei weitem grössere Quantität Schwefelkies enthalten, so wie auch Versteinerungen, die freilich noch nicht bestimmt sind, welche aber dem Pflanzenreiche anzugehören scheinen und wohl gewisse Species von Fucus-Pflanzen sein mögen. Der Schiefer von einem dieser Lager auf der Insel Bornholm aus derselben Grube, aus welcher das andre von mir untersuchte Bruchstück genommen worden war, enthielt folgende Quantitäten von Schwefel, Eisen und Kieselerde:

Schwefel	3,72
Kieselerde	53,88
Eisenoxyd	6,80.

Die übrigen Bestandtheile wurden bei dieser Analyse nicht bestimmt.

Auf Bornholm und in Schonen (dem südlichsten Theile von Schweden) enthält dieser Schiefer eine grosse Anzahl von Abdrücken einer Fucus-Pflanze, von welcher Liebmann auf meine Bitte so gütig gewesen ist, die folgende Beschreibung mitzutheilen:

Ceramites Hisingeri. Alga caespitosa filamentosa ramosissima. Fila e basi communi (radice) radiantia ad

setam equinam crassa, fastigiato-ramosa dichotoma; substantia interna venis duabus (siphoniis) creberrime genuflexis et invicem spiraliter tortis (in modum generum Polysiphoniae, Callithamnii, Griffithsiae, Ceramii) percursa.

Nach den Beobachtungen von Prof. Keilhau, Prof. Boek und Hrn. Esmark kommt derselbe Ceramites in dem silurischen Alaunschiefer des südlichen Norwegens häufig vor. Vor Kurzem hat Hisinger ein unvollkommenes Exemplar dieser Species von Berg in der schwedischen Provinz Ostergothland abgebildet; es scheint also dieser Fucus charakteristisch für den scandinavischen Alaunschiefer zu sein, und ich kann kaum daran zweifeln, dass die besonders charakteristischen Eigenschaften des Alaunschiefers, die auf seinem Gehalt an Kohle, Schwefel und Kali beruhen, von der grossen Quantität Seegras herrühren, welches, mit dem Thon vermengt, sich abgelagert hat und dessen verkohlte Substanz die ganze Gebirgsart so durchdringt, dass dieser Schiefer zum Sieden der Alaunlauge und zum Kalkbrennen benutzt wird, und dass man in einigen Gegenden der Provinz Westergothland in Schweden sogar kleine Lager von wirklicher Kohle in demselben antrifft. Es kann also kaum ein Zweifel übrig bleiben, dass diese Kohle von dem Seegrase herrühre, von welchem fossile Theile gefunden worden sind, denn von Landpflanzen hat man nirgends die geringsten Spuren entdecken können *).

In den meisten Gegenden von Schweden ist der Alaunschiefer, welcher auf einem quarzigen Sandstein ruht, von den obern, nicht alaunhaltigen Schichten getrennt durch ein mächtiges Lager von

*) Man könnte den Einwurf machen wollen, dass dieser Grund nicht genüge, um die enorme Masse des im Alaunschiefer abgelagerten Schwefelkieses zu erklären; aber eine Berechnung wird sogleich beweisen, dass ein solcher Einwurf kein Gewicht hat. An der Landspitze von Kronburg, in der Nähe von Helsingör, werden jährlich in den Monaten November und December über 30,000 Fuhren (für 2 Pferde) Seegras an die Küste geworfen; diese, wenn man auf jede 500 Pfund trockner Pflanzen rechnet, sind gleich 15 Millionen Pfd., wovon 3 Proc. Schwefelsäure 450,000 Pfd. Schwefelsäure und 332,000 Pfd. Schwefelkies ausmachen würden; und wenn man dann jeden Cubikfuss Alaunschiefer zu 150 Pfd. annimmt und in dem Alaunschiefer durchschnittlich 2 Proc. Schwefelkies, so würde die jährlich an die Küste von Kronburg ausgeworfene Quantität Seegras hinreichend sein, um 111,000 Cubikfuss Alaunschiefer mit Schwefelkies zu versehen. Ausserdem möchte ich an die ungeheure Ausdehnung des schwimmenden Seegrases in dem Golfstrome zwischen Europa und Amerika erinnern, als hinreichend zur Erklärung einer jeden uns bekannten Quantität Schwefelkies in den sedimentären *Ablagerungen.*

Kalkstein, welcher *Asaphus expansus*, *Illaenus crassicauda* und zahlreiche Orthoceraliten enthält. Der Alaunschiefer enthält eine ausserordentlich grosse Anzahl von kleinen Trilobiten, welche ihm eigenthümlich sind, und es möchte bei dem erstenAnblick scheinen, dass derselbe als eine besondere Formation zu einer Zeit abgesetzt worden sei, als andere Thiere in der See lebten wie diejenigen, welche sich in dem über ihm lagernden Kalksteine vorfinden. In Schonen und auf Bornholm bilden der Thonschiefer und das Kalksteinlager völlig untergeordnete Lager in der mächtigen Formation der untern silurischen Schichten und sind daher gleichzeitig mit diesen. Dessenungeachtet enthält der Thonschiefer eine grosse Anzahl derselben kleinen Trilobiten und der Kalkstein denselben *Asaphus expansus*, welche man in den Lagern von Westergothland antrifft; diess beweist also, dass alle diese Thiere zu derselben Zeit gelebt haben. Wenn wir die grosse Anzahl von kleinen Crustaceen bedenken, welche jetzt in dem an die Küsten geworfenen Seegrase leben, so scheint es mir höchst wahrscheinlich, dass die grosse Menge der kleinen Trilobites und Agnosti, welche man in dem Alaunschiefer findet, die Repräsentanten dieser unserer Crustaceen sind, die in dem Seegrase leben, und dass der Unterschied der Versteinerungen in dem Alaunschiefer, dem Kalksteinlager und einigen Schichten des Thonschiefers nicht von der Verschiedenheit der Zeit ihrer Bildung herrührt, sondern in dem Unterschiede der Nahrung dieser Thiere an den verschiedenen Localitäten begründet ist.

Es existirt noch eine andere Verschiedenheit zwischen dem Alaunschiefer und dem ihn einschliessenden Thonschiefer; während nämlich der letztere mehr oder weniger kohlensauren Kalk durch seine Masse zerstreut enthält, findet man in dem Alaunschiefer nur sehr geringe Mengen desselben, und in der That würde der Alaunschiefer, wenn er Kalk in nur irgend beträchtlicher Quantität enthielte, zur Alaunbereitung kaum zu verwenden sein, weil alle Schwefelsäure, anstatt mit der Thonerde, sich mit dem Kalke verbinden und Gips anstatt Alaun bilden würde. Jedoch fehlt der Kalk, wenn wir die ganze Masse des Alaunschiefers betrachten, nicht durchaus; der Unterschied liegt nur in dem Umstande, dass der kohlensaure Kalk des Alaunschiefers sich in grossen Klumpen oder Concretionen angesammelt hat, die von bituminösen Substanzen durchdrungen und deswegen schwarz sind und beim

Reiben einen üblen Geruch verbreiten; dagegen ist der Kalk in dem gewöhnlichen Thonschiefer dieser Gegenden nicht auf solche Art angesammelt. Es ist einleuchtend, dass durch irgend eine Ursache der kohlensaure Kalk zuerst muss aufgelöst gewesen sein und nachher auf dem Wege der Krystallisation wieder abgesetzt wurde; und da das Erscheinen von kohligen Substanzen und von Schwefelkies in dem Schiefer, wenigstens in Scandinavien, immer verbunden ist mit dieser Ansammlung und Krystallisation des kohlensauren Kalkes in grossen nierenförmigen Massen, so scheint zwischen allen diesen Phänomenen irgend eine nothwendige Verbindung zu sein. Bekanntlich hat die in Wasser aufgelöste Kohlensäure das Vermögen, kohlensauren Kalk aufzulösen und ihn wiederum in einem krystallinischen Zustande abzusetzen, sobald die Kohlensäure entweichen kann, und wenn auch die Geologen im Allgemeinen annehmen, dass die Kohlensäure aus dem Innern der Erde hervorströme, so muss doch jede freie Kohlensäure, aus welcher Quelle sie auch immer herrühre, dieselbe Wirkung haben. Ich habe bereits vorhin gezeigt, dass bei der freiwilligen Zersetzung der Fucus-Pflanzen unserer Zeit der erste Process die Bildung einer grossen Menge von Kohlensäure veranlasst, und ich halte es deswegen für höchst wahrscheinlich, dass die Kohlensäure, welche bei der Zersetzung des Seegrases frei wird, den Kalk aus dem Thonmergel aufgelöst und in grosse nierenförmige Massen gesammelt habe. Es scheint mir die genaue Uebereinstimmung der Erscheinungen, welche man in gegenwärtiger Zeit wahrnimmt, mit den in der grossen und mächtigen silurischen Formation beobachteten Thatsachen, ein strenger Beweis der Richtigkeit meiner Ansichten zu sein.

Von neueren Formationen, auf welche hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung die Fucus-Pflanzen einen bedeutenden Einfluss ausgeübt haben, nenne ich, jedoch mit vielem Bedenken, den Liasschiefer der Küste von Yorkshire in der Nähe von Whitby. Freilich weiss ich nicht, ob jemals Eindrücke von Fucoïden in dieser ausgedehnten Formation gefunden worden sind; aber es ist auch bekannt, dass die Seegräser ihre Gestalt nur unter sehr günstigen Verhältnissen aufbewahren, und dass die Geologen im Allgemeinen nur geringe Aufmerksamkeit diesen unbestimmten Pflanzen zuwenden, welche man für sehr wenig brauchbar hält zur Bestimmung des Alters einer Formation. Ausser dem Mangel

an fossilen Fucoïden scheint der Mangel an Kali in dem Liasschiefer von Whitby einen gewichtigen Einwurf zu bilden gegen den Einfluss von Seegräsern auf diese Formation; aber wenn auch in dem Schieferthone nicht eine zur Alaunbereitung hinreichende Menge Kali vorhanden ist, so könnte er doch wohl eine geringe Quantität desselben enthalten; überhaupt kenne ich keine Analyse dieses Schiefers. Auf der andern Seite bieten der durch den Thon zerstreut vorkommende Schwefelkies, die kohligen Substanzen, welche er enthält, und die nierenförmigen Concretionen von kohlensaurem Kalk, ähnlich denjenigen des scandinavischen Alaunschiefers, nicht wenige und unbedeutende Puncte der Analogie dar. Wir finden ausserdem, dass die Schwefelsäure in der Asche der Fucoïden häufig mit Kalk verbunden ist, wie z. B. in dem *Fucus vesiculosus* unserer Küsten; und wenn diese Pflanze bei ihrer Fäulniss auf eisenhaltigen Thon einwirkt, so wird sich eine bedeutende Menge Eisenkies und nur wenig Kali bilden, während der Kalk sich zu Nieren von unreinem Kalkstein vereinigen wird.

Auf der Insel Bornholm enthält der ältere Grünsand zahlreiche Kohlenlager und in einigen Lagern eine grosse Menge von *Fucus intricatus*. Die Ablagerung enthält keinen Thon, und deswegen konnte also kein Kali zurückgehalten werden, aber alles Eisen der Formation ist mit Schwefel zu Schwefelkies verbunden, welcher seinen Ursprung derselben Wirkung zu verdanken scheint.

Endlich enthält eine tertiäre Ablagerung, die gleichzeitig ist mit der Subapenninen-Formation, (überall auf der dänischen Halbinsel) sehr bedeutende Lager von Alaunerde. Diese Alaunerde ist schwarz, enthält viel Schwefelkies und zugleich auch Kali; der kohlensaure Kalk dieser Formation hat sich ebenfalls zu nierenförmigen Massen zusammengezogen; dieselbe ist angefüllt mit Meermuscheln, aber niemals sind fossile Fucoïden in derselben gefunden worden.

Der silurische Alaunschiefer scheint besonders geeignet zu sein, durch Metamorphose in Gneisgebirge überzugehen; aber ehe ich zeige, dass diess wirklich in der Nähe von Christiania stattgefunden hat, möchte ich mir als Chemiker ein Wort erlauben über die Metamorphose im Allgemeinen.

Die Metamorphose von Gebirgen möchte zweierlei sehr von einander verschiedener Art sein.

1) Sie kann beruhen auf einer veränderten Anordnung der Bestandtheile; die ganze Masse kann also nach der Umwandlung dieselben Elemente in derselben Quantität wie vorher enthalten; aber der Zustand des Halbflüssigen hat den Theilchen erlaubt, sich zu andern Mineralien zu verbinden und eine krystallinische Form anzunehmen. Diess ist der Fall z. B. mit einem Pentamerus-Kalkstein in der Nähe von Jellebeck nahe bei Drammen in Norwegen. Dieser unreine Kalkstein enthält ausser kohlensaurem Kalk etwas kohlensaure Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde. Der dichte kohlensaure Kalk ist in einen körnigen Zustand übergegangen und weisser Marmor geworden; die Magnesia hat ihre Kohlensäure verloren und sich mit Kalk und Kieselerde verbunden, um Tremolith zu bilden, und das Eisenoxyd hat sich mit Thonerde, Kalk und Kieselerde zu grünlich gefärbten und schön krystallisirten Granaten verbunden. Die geringe Quantität Wasser, etwas Kohlensäure, welche mit der Magnesia und dem Kalke verbunden war, und die den ursprünglichen Kalkstein schwarz färbende kohlige Substanz sind verschwunden; aber die Menge der so ausgetriebenen Substanzen ist von sehr geringem Einfluss auf die ganze Bildung und durchaus zufällig; denn wenn der Kalkstein sehr rein gewesen wäre, würde er ohne Verlust in körnigen Marmor verwandelt worden sein. Wenn noch irgend ein Zweifel darüber übrig bliebe, dass eine solche Einwirkung wirklich stattfinden könne, so würden die Veränderungen, welche einige einfache Mineralien in den höchst interessanten Eisengruben von Arendal erlitten haben, jeden Zweifel hinsichtlich dieser Einwirkung aufheben. Die Mineraliensammlung der Universität zu Copenhagen besitzt einen grossen Krystall, welcher völlig die Form von Paranthine (Scapolith) hat; es ist ein rechtwinkliges Prisma, an welchem die Seitenkanten ein wenig abgestumpft sind. Es kann kein Zweifel darüber obwalten, dass dieser Krystall ursprünglich Paranthin gewesen sei; aber es ist auch nicht die geringste Spur von diesem Mineral übrig geblieben. Der Krystall besteht nämlich aus einer Rinde von Albit und das Innere ist mit unvollkommenen Krystallen von Epidot ausgefüllt, während grosse Höhlungen zwischen den Epidotkrystallen im Innern leer bleiben, welche früher wahrscheinlich mit kohlensaurem Kalk ausgefüllt

waren, den man mit Hülfe von Salzsäure ausgezogen haben mag. Der grüne Paranthin von Arendal besteht nach John aus:

Thonerde	30,00	Manganoxyd	1,45
Kalk	10,45	Natron	2,00
Eisenoxyd	3,00	Kieselerde	50,25.

Das Natron, etwas Thonerde und Kieselerde werden Albit bilden, während der Kalk, das Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde Epidot bilden. Das specifische Gewicht des Paranthins ist 3,5 bis 2,8, während das specifische Gewicht des Albits 2,68 und das des Epidots 3,2 bis 3,5 ist. Es war also natürlich, dass, da das neue Mineral ein grösseres specifisches Gewicht als der Paranthin besitzt, eine Zusammenziehung stattfinden musste und Löcher in dem Innern dieses merkwürdigen pseudomorphischen Krystalls entstehen mussten.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Prof. Rose zu Berlin eine Abhandlung über einige merkwürdige Krystalle, welche mit der äussern Gestalt des Augits die innere Structur der Hornblende verbanden, und diese Krystalle wurden, weil sie in dem Uralgebirge gefunden waren, *Uralit* genannt. Es kommen zu Arendal in Norwegen Krystalle vor, die auch Uralit genannt worden sind und von denen ich nicht im Stande bin zu sagen, ob sie identisch sind mit denen vom Ural oder nicht, da ich den wahren Uralit aus Russland nicht gesehen habe. Dieser Uralit von Arendal kommt immer in der äussern Form des Augits vor, aber die Kanten sind sehr oft abgerundet, als wenn er dem flüssigen Zustande sehr nahe gewesen wäre, und die Oberfläche hat das merkwürdige Aussehen, welches man oft in dem Thon bemerkt, als wenn eine schon fest gewordene Kruste durch eine innere flüssige Masse *eingezogen* wäre und so kleine Falten an der Oberfläche gebildet hätte. In ihrem Innern haben diese Krystalle sehr oft die Structur der Hornblende, aber zugleich mit der Hornblende erscheint immer ein anderes Mineral, nämlich gewöhnlich brauner Granat, und die Krystalle dieses Minerals erscheinen häufig an der Oberfläche der metamorphosirten Krystalle des Augits, aber niemals dringen sie über dieselbe hervor. Auch hier befindet sich ein leerer Raum zwischen diesen verschiedenen Krystallen, welcher ausgefüllt ist mit kohlensaurem Kalke, der von allen Arendal'schen Mineralien die *zuletzt* gebildete Substanz ist und alle von den übrigen Mineralien

übriggelassenen Räume ausgefüllt hat. Obgleich Hornblende und Granat die am gewöhnlichsten aus der Umwandlung des Augits hervorgehenden Mineralien sind, so scheinen sie doch nicht die einzigen zu sein. Freilich scheint die Hornblende in den meisten Fällen eins der neu gebildeten Mineralien zu sein; aber der Granat fehlt zuweilen, und statt dessen findet man Magneteisenstein, Epidot und vielleicht auch noch andere Mineralien. Das Exemplar, in welchem der Augit in Hornblende und Magneteisenstein verwandelt worden ist, ist ein sehr merkwürdiges, da die eine Hälfte mit unverändertem Augit besetzt ist, welcher eine glatte, glänzende Oberfläche besitzt, während die andere Hälfte mit Krystallen von derselben Grösse und demselben Aussehen bedeckt ist; aber sie haben eine unebene und matte Oberfläche und bei einer genaueren Beobachtung ist es leicht zu bemerken, dass in jedem der veränderten Krystalle die innere Structur die der Hornblende ist, während zugleich eine Menge von kleinen Körnern von Magneteisenstein durch die ganze Masse zerstreut auftreten. Die grosse Mannigfaltigkeit der aus der Metamorphose des schwarzen Augits hervorgehenden Mineralien beruht offenbar auf seiner sehr variirenden Zusammensetzung und seinen zahlreichen Bestandtheilen, welche, nach den Gesetzen des Isomorphismus, sich gegenseitig ersetzen mögen.

Es ist klar, dass die veränderten Krystalle nicht vollkommen geschmolzen gewesen sind, da die ganze äussere Gestalt, welche dem früheren Zustande der Verbindung angehört, noch erhalten ist. Auf der andern Seite ist es eben so klar, dass das Innere dieser Krystalle gleichsam flüssig gewesen sein muss, denn sonst hätten die neu gebildeten Mineralien nicht die ihnen eigenthümliche Form annehmen können. Wenn man die abgerundeten Kanten und das thonähnliche Aussehen an der Oberfläche unveränderter Krystalle betrachtet, so kann kaum ein Zweifel übrig bleiben, dass die Kraft, welche diese Veränderungen bewirkte, die Hitze war, und dass das ganze Phänomen zu der Classe von chemischen Verwandlungen gehört, welche die Naturforscher *Cementation* nennen und bei welcher, während die äussere Form unverändert bleibt, die Umwandlungen im Innern der Masse vor sich gehen, welches auf einer andern Anordnung der Theilchen beruht, wie z. B. bei der Veränderung, welche das Glas erleidet, wenn man es in Réaumür'sches Porcellan verwandelt.

Ich werde zeigen, dass der scandinavische Alaunschiefer durch eine ganz ähnliche Umänderung von verschiedenen Stadien, die sogleich werden verfolgt werden, in Gneis umgewandelt worden und dass ausser der kohligen Masse keine Substanz fortgegangen ist und keine mit dem Schiefer sich von Neuem verbunden hat, so dass die ganze Veränderung in einer andern Anordnung der Theilchen besteht, welche auf dem Wege der Cementation neue Mineralien, die vorher nicht existirten, gebildet haben.

2) Weit häufiger sind die Metamorphosen, wo neue Substanzen mit den in den ursprünglichen sedimentären Ablagerungen schon anwesenden in Verbindung getreten sind, oder wo wenigstens Substanzen ausgetrieben worden oder verschwunden sind. Eine Metamorphose dieser Art, die besonders klar und einleuchtend ist, ist die Umwandlung von gemeinem Kalkstein, kohlensaurem Kalk, in Anhydrit oder wasserfreien schwefelsauren Kalk, wo also die Kohlensäure von der in den meisten Fällen aus dem Innern der Erde vordringenden Schwefelsäure ausgetrieben worden ist. Der grössere Theil des scandinavischen Gneises ist offenbar auf eine solche Weise gebildet worden, dass nämlich der Granit als Eruptionsmasse Kalidämpfe mit sich geführt hat, welche die umgebenden erhitzten Schiefer durchdrangen. Bei dem ersten Anblick mag es ungereimt scheinen, dass der Granit, welcher mit einer Säure (Kieselsäure, die in der Form von Quarz auftritt) übersättigt ist, Dämpfe von Kali, also von einer Base, hätte ausstossen können; diess beruht aber auf der besondern Eigenschaft der Kieselerde, welche bei hoher Temperatur weniger Base aufgelöst zurückhalten kann als bei einer geringern Hitze. Ich bin geneigt anzunehmen, dass der Granit im geschmolzenen Zustande eine einzige Verbindung ausmacht, welche erst bei der Abkühlung sich in die verschiedenen Mineralien trennt, welche ihn zusammensetzen. Er mag im geschmolzenen Zustande einen grossen Theil seiner flüchtigen Basen, Kali und Natron, von sich geben, bis eine Verbindung zurückbleibt, welche bei dieser Temperatur nicht mehr dem Kali erlaubt, sich zu verflüchtigen.

Wenn es der Fall ist, dass der Granit bei einer hohen Temperatur Dämpfe von Kali und Natron auszustossen vermag, so werden diese Dämpfe die umgebenden Schiefer durchdringen und

alkalische Silicate bilden, welche bei hinreichender Hitze krystallisiren und je nach dem Grade der Temperatur sich zu der Form von Granit oder Gneis verbinden werden. Weiter entfernt von der Quelle der alkalischen Dämpfe, wohin also weniger Kali und Natron zu dringen vermag, wird sehr wenig Feldspath sich bilden, da alles Kali in Glimmer sich verwandelt, welcher häufig weiss ist, da das Eisen mit Thonerde und Kieselerde sich zu Granat verbindet, welcher in dem Glimmerschiefer gleichsam ein Repräsentant des Feldspaths im Gneise ist. Noch weiter vom Granite entfernt wird nicht einmal Glimmerschiefer sich bilden, da eine hinreichende Menge Kali fehlt, und das letzte Glied dieser Metamorphosen wird ein glimmerartiger, verhärteter Thonschiefer sein. Obgleich der Granit gewöhnlich Kalidämpfe mit sich führt, so ist diess doch nicht immer der Fall; es finden sich nicht wenige Beispiele von Granitausbrüchen, wo der Thonschiefer nicht in Gneis verwandelt worden ist, sondern sich in andere Felsarten umgeändert hat, die kein oder nur sehr wenig Alkali enthalten.

Die ganze Masse der Felsarten der Trappfamilie, welche mit Eisen überladen sind, scheinen keine alkalischen Dämpfe mit sich geführt zu haben, aber nicht selten tritt in Verbindung mit ihrem Ausbruch die Borsäure auf. Chemische Verwandtschaften werden nicht zugeben, dass Kali- oder Natrondämpfe aus einer Verbindung entweichen, welche grosse Mengen von Eisensilicaten enthält, weil Kali und Natron sich mit Kieselerde und Thonerde zu Feldspath verbinden und eine Verbindung der Eisenoxyde als Magneteisenstein sich abscheiden würde. In der That scheint diess die Bildungsgeschichte einiger der wichtigsten Magneteisensteinlager zu sein. Es scheint mir deswegen wichtig zu sein, bei geognostischen Beschreibungen zu unterscheiden zwischen den *euritisch* hervorbrechenden Felsen, welche hauptsächlich Granit und Euritporphyr umfassen, und den *trappförmigen* Gebirgsarten, welche die grosse Familie der Grünsteine, Basalte u. s. w. bilden, da ihre chemische Einwirkung auf die umgebenden Felsen oft sehr verschieden ist.

Nachdem ich diese allgemeine Uebersicht vom chemischen Theile der Metamorphose gegeben habe, gehe ich zurück zu den Veränderungen, welche einzelne Theile des scandinavischen Alaunschiefers erlitten haben, wo derselbe in Berührung gekommen

ist mit gewissen hervorbrechenden Felsmassen. Ich hatte das Glück, diese Beobachtungen in der Gesellschaft von Hrn. Murchison zu machen, dessen Geiste und Eifer wir so wichtige geologische Werke verdanken, und ich werde deshalb nicht lange bei den geologischen Phänomenen verweilen, sondern hauptsächlich den chemischen Charakter der veränderten Gebirgsarten zu erklären suchen.

Längs dem Fusse vom Egeberg, östlich von Christiania, ist der Alaunschiefer von dem ältern Gneis durch ein Sandsteinlager getrennt, wie es gewöhnlich der Fall ist (Viggersund in Norwegen, Westergothland in Schweden, und Bornholm).

Die erste Stufe der Umwandlung, welche dieser schwarze glänzende Alaunschiefer erlitten hat, zeigt sich nicht in der Nähe von Christiania, aber sehr häufig in Hadeland und in einigen Gegenden von Ringerige; er ist schwarz, sehr anthracithaltig und hat meist die ganze Quantität Wasser, welche er enthielt, verloren. Es ist klar, dass diese Veränderung bewirkt worden ist durch die sehr zahlreichen Gänge von Trapp und Eurit, welche diese Schiefer durchsetzen.

Die zweite Umwandlungsstufe des Alaunschiefers ist der Uebergang in *lydischen Stein;* diesen findet man bei Bugten, nahe der Seeküste am Fusse des Egebergs, ein paar englische Meilen südlich von Christiania; er ist schwarz, hart und durchsetzt von zahlreichen kleinen Quarzadern, welches durch den Ausbruch von grossen unregelmässigen Grünsteinmassen bewirkt zu sein scheint.

Das dritte Stadium bildet die Umwandlung in eine Art von Gneis mit einer Menge von dunklem Glimmer und schwarzen Blättern einer kohligen Substanz, welche Graphit zu sein scheint. Diese Varietät hat Murchison am Agersberger Schloss in der Stadt Christiania selbst beobachtet. Da es von Wichtigkeit war zu bestimmen, ob dieser vollkommene Gneisfelsen noch Kohle enthielte, so habe ich 2 Versuche gemacht, um mich davon zu überzeugen. Ich stellte eine Analyse nach Art der für organische Substanzen gebräuchlichen an und bestimmte die Menge der Kohlensäure, welche wiederum die der Kohle = 1,28 Proc. gab. Da man jedoch die Vermuthung hegen konnte, dass ein Theil der

Kohlensäure von einer geringen Menge kohlensauren Kalkes herrührte, welche in diesem Felsen vorkommt, so löste ich ein Stückchen in einer Mischung von Flusssäure und Salzsäure auf, wodurch eine Quantität von fein zertheilter Kohle zurückblieb, welche nach dem Trocknen in einem glühenden Platintiegel mit den Eigenschaften der Kohle verbrannte. Es ist also völlig ausgemacht, dass der schwarze Gneis vom Agersberg noch Kohle enthält. Dieser kohlehaltige Gneis fehlt bei Bugten, wo die Reihe sonst vollkommener ausgebildet ist.

Zunächst den Lagern des lydischen Steines von Bugten tritt ein Gneis auf, welcher aus dunkelgrünem Glimmer, weissem Feldspath, Quarz und einer Menge von kleinen Schwefelkieswürfeln besteht, die durch die Masse zerstreut sind. Mit diesem sehr vollkommenen Gneis (der an diesem Orte jedoch sehr eng mit dem lydischen Steine verbunden ist und dessen Schwefelkies noch seinen Ursprung aus dem schwefelkieshaltigen Alaunschiefer anzeigt) stellte ich eine vollständige Analyse an, deren Resultat, verglichen mit dem der Analyse des Alaunschiefers von Bornholm und Opsloe, folgendes ist, nachdem das Wasser und die Kohle des Alaunschiefers vor der Berechnung nach Procenten waren abgezogen worden:

	1. Gneis von Bugten.	2. Alaunschiefer von Opsloe, nach Abzug der flüchtigen Theile.	3. Alaunschiefer von Bornholm.	4. Alaunschiefer von Bornholm.
Kieselerde	69,71	72,40	71,72	71,72
Thonerde	13,59	16,45	19,04	
Eisenoxyd	7,77	2,26	Schwefelkies 1,58	Eisenoxyd 9,06
Kalk	0,23	0,17	1,19	
Magnesia	2,65	1,48	2,02	
Kali	3,79	5,08	4,46	
Natron	0,46	0,53	Spuren	
Schwefel	2,30	1,25		Schwefel 4,15
	100,58	99,62	99,87.	

In den Analysen 1, 2 und 4 ist die Menge des Sauerstoffes der Menge des Schwefels entsprechend, welche gefunden werden musste, weil ein Theil des Eisens als Schwefelkies zugegen ist. In No. 4 ist nur die Menge der Kieselerde, des Eisenoxyds und des Schwefels bestimmt und ihre Menge derjenigen der Kieselerde in No. 3 entsprechend gefunden worden.

Wenn man diese Analysen mit einander vergleicht, so muss man sogleich die enge Verbindung der analysirten Gebirgsarten bemerken; — es ist dieselbe Menge an Kieselerde, Magnesia, Kalk, Kali und Natron und nur eine Verschiedenheit in der Quan*tität der* Thonerde, des Eisens und Schwefels, indem der Gneis

weniger Thonerde enthält, während Eisen und Schwefel in weit grösserer Menge zugegen sind als in dem gewöhnlichen Alaunschiefer. Aber der Schwefel und das Eisen sind auch sehr unregelmässig im Alaunschiefer vertheilt, und es kommen Lager vor, welche sehr reich an Schwefelkies sind; so enthält der in No. 4 analysirte Alaunschiefer mehr Schwefel als der Gneis von Bugten. Die Menge des Schwefels ist abhängig von der Menge des Eisens in dem Thon, welcher auf das Schwefelkalium eingewirkt hat. Die grosse Menge des dunkelgrünen Glimmers im Gneis rührt her von der Gegenwart des Eisenoxyds ausser dem Schwefelkies; wenn man die Analyse No. 4 ansieht, so ist dasselbe in diesem Alaunschiefer der Fall.

Ich konnte keine bestimmte Grenze ziehen zwischen diesem Gneis von Bugten und der mächtigen Gneismasse, welche die Hauptkette des Egebergs bildet, und nahe der Kirche von Opsloe mag eine ähnliche Veränderung in der Beschaffenheit der Felsmassen stattgefunden haben, obgleich der Uebergang vom Alaunschiefer in den Gneis hier nicht so deutlich ausgedrückt ist als bei Bugten.

An beiden Orten stehen diese Umwandlungen des Alaunschiefers in Verbindung mit grossen hervorgequollenen Grünsteinmassen, die unregelmässig emporsteigen. Zahlreiche kleine Quarzadern durchkreuzen alle Varietäten der veränderten Gebirgsart, vom vollkommenen Gneis an bis zum schwarzen lydischen Steine.

Am Egeberg, nahe bei Opsloe, durchsetzen Euritgänge die veränderten Felsen und diese Gänge liefern einen neuen Beweis für den eigenthümlichen Charakter des Gneises, welchen sie durchsetzen. Sie besitzen den allgemeinen chemischen Charakter der hervorgebrochenen Euritfelsen Scandinaviens, indem ihr Alkali zum grossen Theil aus Natron besteht, während der neuere metamorphosirte Gneis vom Egeberg, gleich wie sein Vater, der Alaunschiefer, nur eine Spur von Natron in seiner Zusammensetzung enthält.

Der *ältere Gneis* *), wie der von Bornholm, welcher unter

---

*) *Anmerkung von Murchison.* Hinsichtlich der strengen geognostischen Unterscheidung des jüngern und des ältern Gneises bin ich mit Prof. Forchhammer ganz einerlei Meinung, und ich werde in einer der geologischen *Societät zu London* vorgelegten Abhandlung auseinandersetzen, dass

dem untersten silurischen Sandstein und Alaunschiefer *ungleichförmig* lagert, enthält gleichfalls eine beträchtliche Menge Natron unter seinen Bestandtheilen.

LXXVII.

Nachtrag zu der Abhandlung: „Chemisch-mineralogische Beiträge zur Kenntniss des rothen Porphyrs der Umgegend von Halle."

Von

Dr. **Emil Wolff.**

Bekanntlich findet man in dem ältern rothen Porphyr bei Halle nicht selten deutliche Spuren von Flussspath, der gewöhnlich in der Form von matten, lasurblauen oder blauröthlichen Puncten auftritt und nur sehr selten zu grössern Partien zusammengezogen sich vorfindet; so tritt er namentlich an den schroffen Abhängen gegen die Saale hin hervor, wo der Felsen auf eine beträchtliche Strecke seit vielen Jahren durch Steinbrüche vor dem Auge des Beobachters entblösst wird. An dieser Stelle kann man alle Stufen der Verwitterung dieser Gebirgsart auf das Schönste verfolgen, und möglich ist es, dass gerade die Gegenwart dieses Flussspaths, dessen Bildung man wohl in eine spätere Periode nach dem Hervortreten des Porphyrs in Folge der Entwickelung von flusssauren Dämpfen annehmen könnte, eine geringere Haltbarkeit und Festigkeit und somit auch einen höhern Grad der Zersetzbarkeit dieser Felsart bedingen möchte. Thatsache wenigstens ist es, dass an andern Orten, wo der ältere Porphyr zu Tage tritt und nicht weniger den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt zu sein scheint, diese Neigung zur Verwitterung bei weitem geringer ist; so namentlich bei dem Porphyr des Galgenberges, des Tanzberges bei Diemitz und an vielen andern Orten; und an diesen Orten findet man auch kaum eine Spur von Flussspath. Hier zer-

---

der ältere Granit-Gneis von Scandinavien gebildet, krystallisirt und vom Granit durchdrungen war, ehe die unteren silurischen Schichten sich abgesetzt hatten.

fällt der Porphyr nur äusserst langsam und hier findet man niemals solche bedeutende Ablagerungen von mehr oder weniger vollkommen kaolinartigen Massen wie in und neben den an den Saalufern hervortretenden Felsen. Die Feldspathkrystalle nehmen hier wohl ein mattes Ansehen an und gehen allmählig in einen erdigen Zustand über, wenn sie lange den Einflüssen der Luft und der Witterung ausgesetzt gewesen sind; die Grundmasse selbst widersteht aber noch weit länger den zersetzenden Einflüssen; sie bleibt fest, zäh und splittrig und zu ihrem völligen Zerfallen scheint, wenn dieses überhaupt eintritt, ein ungleich längerer Zeitraum nöthig zu sein, als diess bei andern, derselben Formation angehörenden Porphyrvarietäten der Fall ist. Man könnte den Grund dieser Festigkeit einzelner Varietäten auch in einem grössern Kieselerdegehalt suchen, oder vielmehr darin, dass die eigentliche kieselige Grundmasse des Porphyrs sich schärfer und bestimmter von den aus derselben herauskrystallisirenden Feldspathkrystallen hat abscheiden können und eben dann auch ihrer grössern Festigkeit und Zusammenhanges wegen, so wie in Folge ihrer einfacheren Zusammensetzung, den zersetzenden Einflüssen grössern Widerstand zu leisten vermag und selbst dann noch ihren Zusammenhang bewahrt, wenn die Feldspathkrystalle auch schon der Verwitterung anheim gefallen sind, während bei den leichter verwitternden Varietäten die die Grundmasse nach allen Richtungen hin durchsetzenden Feldspathkrystalle mit ihrer Verwitterung zugleich auch das Auseinanderfallen jener bewirken. Diese langsam verwitternden Porphyrarten, von welchen ich namentlich den von Diemitz anführen möchte, könnte man dann als Uebergänge betrachten zu dem in meiner früheren Abhandlung *) ausführlich beschriebenen *Knollensteine*, in welchem freilich der Feldspath niemals in seinem ursprünglichen reinen und unzersetzten Zustande vorkommt.

Ueber den Knollenstein des Weinberges habe ich eine Reihe von Untersuchungen angestellt und am angeführten Orte mitgetheilt; es finden sich hier vielfach gefärbte Varietäten, vom reinsten farblosen Weiss bis zum dunkelsten Braunroth und auf der andern Seite bis in's dunkel Lasurblaue. Während die röthlichen Varietäten ihre Färbung einer meist nur geringen Beimengung von

*) Dies. Journ. Bd. XXXIV. S. 210 u. ff.

Eisen- oder Manganoxyd, oder von beiden zugleich, verdanken, rührt dagegen die lasurblaue Färbung von beigemengtem und die ganze Masse des Knollensteins durchdringendem erdigem Flussspath her. Die Masse des Knollensteins und des erdigen Flusses bilden hier grössere Partien, treten aber durchaus nicht gleichmässig durch den Knollenstein vertheilt auf, sondern scheinen nur an einzelnen wenigen Orten sich angehäuft zu haben. Das Gemenge selbst bildet manchmal einen festen dunkel lasurblauen, scheinbar gleichförmigen Stein, der sich jedoch weit leichter als der Knollenstein selbst zerschlagen und pulvern lässt; das Innere dieser gewöhnlich erdigen Massen ist aber noch häufiger unregelmässig vom Fluss gefärbt und die weisse Grundmasse erscheint mit blauen Flecken; in dieser Masse finden sich häufig schneeweisse, völlig zersetzte Feldspathkrystalle, die scharf aus der dunkelblauen Grundmasse hervortreten und in deren Masse gewöhnlich nur einige blau gefärbte Körner hineindringen. In der Regel ist der Stein, wo er mit dieser Färbung auftritt, sehr zerbrechlich und lässt sich oft schon mit den Fingern zu Staub zerreiben. Das Bruchstück einer möglichst gleichförmigen und compacten Masse, die nur hie und da kleine weisse Pünctchen von zersetztem Feldspath zeigte und sonst dunkel lasurblau gefärbt war, habe ich einer quantitativen Analyse unterworfen. Die pulverisirte lufttrockene Masse wog 1,833 Grm., nach dem Glühen 1,795; also Glühverlust oder Wasser = 0,038 Grm. oder 2,07 Proc. Nun wurden 1,790 der lufttrocknen Substanz in einem Platingefäss mit concentrirter englischer Schwefelsäure übergossen und erhitzt, bis alles Fluor als Fluorkieselgas weggegangen war, und zur Trockne eingedampft, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, in Wasser aufgelöst und die Analyse wie gewöhnlich ausgeführt. Zu dem als Kieselerde (Knollenstein und etwas chemisch ausgeschiedene Kieselerde) berechneten Rückstand wurde die Quantität noch hinzuaddirt, welche in Verbindung mit dem Fluor als Fluorkiesel ausgetrieben worden war; die Menge des Fluors wurde durch den Verlust bestimmt. Das genaue Resultat der Analyse war das folgende:

		In 100 Th.
Kalk gefunden = 0,557 oder Ca =	0,387	21,62
Kieselerde = 0,778 + 0,139 (die letztere aus dem Fluorkiesel berechnet) =	0,917	51,23
Thonerde	0,098	5,48
Wasser	0,037	2,07
Fluor	0,351	19,60
	1,790	100,00.

Diese einzelnen Bestandtheile muss man in der analysirten Masse auf folgende Weise verbunden betrachten:

		In 100 Th.
Erdiger Fluss (Fl = 0,351 + 0,382 Ca) =	0,733	40,95
Kaolin ($\dddot{Si}$ = 0,089 + $\dddot{Al}$ = 0,098 + Aq = 0,027) = $\dddot{Si}\,\dddot{Al} + 1\frac{1}{2}$ Aq =	0,214	11,95
Knollenstein	0,828	46,26
hygroskopische Feuchtigkeit	0,010	0,59
	1,785	99,75.

Die Menge des Kaolins ist hier wahrscheinlich ein wenig zu hoch angegeben, da der Knollenstein, der hier als aus reiner Kieselerde bestehend angenommen wird, gewöhnlich 1 bis 2 Proc. Thonerde enthält. Was aber hauptsächlich hier auffällt, ist die grosse Menge Flussspath (41 Proc.), welcher mit dem Knollenstein gemengt und diesen durchdringend zu einer festen steinigen Masse geworden ist.

Das charakteristische Merkmal des Knollensteins ist seine wellenförmig abgerundete, gleichsam halb geflossene Oberfläche, welche er in einzelnen grössern oder kleineren Partien zeigt; diese Knollensteine liegen oftmals ganz lose zwischen einer weichen kaolinartigen, mit grössern oder kleinern Quarzstückchen mehr oder weniger verunreinigten Masse und sind von dieser umschlossen; die Knollensteine selbst sind in der Regel mit zahllosen grössern und kleinern eckigen Löchern versehen, die oft noch scharf die Formen des Feldspaths zeigen und nicht weniger häufig noch von dem völlig zersetzten Feldspath ausgefüllt sind; andere Knollensteine giebt es, welche bei weitem weniger von diesen Löchern enthalten und diese gleichsam zusammengedrückt, so dass der ganze Stein in einem zähflüssigen Zustande gewesen

und in sich zusammengefallen zu sein scheint, und endlich giebt es nicht selten Varietäten, die weder eine Spur von zersetztem Feldspath, noch auch die von demselben hinterlassenen Löcher enthalten, sondern eine feste compacte Steinmasse bilden, die aus einer zähen dichten Kieselsteinmasse bestehen, in welcher sich meist zahlreiche kleine krystallinische Quarzkörner ausgeschieden haben, die porphyrartig in jener Grundmasse zerstreut liegen. Uebergänge von der einen Varietät in die andere kann man allenthalben am Weinberge beobachten. Es scheint mir nicht zulässig anzunehmen, dass diese Knollensteinmassen in dem Zustande, in welchem sie jetzt vorhanden sind, ursprünglich gebildet worden seien; es ist vielmehr völlig klar, dass dieser Zustand die Folge einer spätern Einwirkung sein muss, nachdem das Gestein, aus dem er entstanden ist, schon fertig gebildet war, und die Art dieser Einwirkung suche ich mir auf die folgende Weise zu erklären. Heisse flusssaure Dämpfe, vielleicht begleitet von sehr heissen Wasserdämpfen, haben sich durch das ursprüngliche Gestein eine Bahn gebrochen, haben dasselbe nach allen Richtungen zerfressen und zerrissen, und die einzelnen, nicht mehr zusammenhängenden Felsstücke sind durch gleichzeitige Hitze an der Oberfläche durch eine beginnende Schmelzung zum Theil und ungleichförmig abgerundet und eingedrückt worden, ähnlich einer mit den Händen gekneteten weichen Lehmmasse, und diese Knollensteine sind von einer sand- und thonartigen, aus dem zersetzten Feldspath und der zum Theil zerfressenen Grundmasse gebildeten Substanz umschlossen worden und erst später, nachdem diese an der Luft wieder zerfallen ist, hervorgetreten in ihrer eigentlichen Gestalt, wie man sie jetzt antrifft. Diese theilweise Schmelzung, welche in der Regel die innere Form der Gesteine nicht verändert hat, ist aber zuweilen zu einer fast vollständigen Schmelzung geworden und hat eine gleichförmige kieselige Masse gebildet. Was aber nun die ursprüngliche Beschaffenheit dieses Gesteins betrifft, so kann ich nicht anders glauben, als dass dasselbe von unserm gewöhnlichen rothen Porphyr wenig oder gar nicht verschieden gewesen sei. Betrachtet man das Bruchstück eines röthlichen charakteristischen Knollensteins mit sehr zahlreichen grössern und kleinern Löchern und denkt sich diese Löcher mit frischem unzersetztem Feldspath ausgefüllt, so würde es in diesem Zustande gewiss Niemand für etwas Anderes halten als für unsern

gewöhnlichen rothen Porphyr. Die Masse des charakteristischen Knollensteins ist der Grundmasse des Porphyrs, wo dieselbe einigermaassen deutlich hervortritt, vollkommen ähnlich; man hat eine ziemlich gleichförmige Substanz, mehr oder weniger gefärbt, von mattem, etwas erdigem, zuweilen einem dichten Hornstein nicht unähnlichem Aussehen und in derselben beim Porphyr wie beim Knollensteine kleine krystallinische Quarzkörner ausgeschieden. Ich würde in keiner Art einen Unterschied auffinden können zwischen einem Knollensteine mit *unzersetztem* Feldspath und einem gewöhnlichen rothen Porphyr, und ich betrachte deswegen vom chemischen wie vom physikalischen Gesichtspuncte aus den *Knollenstein als einen metamorphosirten Porphyr*.

Vor Kurzem hat Prof. G. Rose *) die von mir aufgestellte Ansicht über die Zusammensetzung des rothen Porphyrs der Umgegend von Halle angegriffen und für unwahrscheinlich erklärt, *weil dieselbe durch die Thatsachen nicht gerechtfertigt werde*. Ich glaube, dass dieser Vorwurf aus einer vielleicht unklaren Ausdrucksweise in meiner frühern Abhandlung hervorgegangen ist, und werde deswegen versuchen, meine Ansicht hier in der Kürze nochmals zu entwickeln, so wie die Gründe darzulegen, welche mich zur Aufstellung derselben veranlasst haben.

Die einfachen Hauptbestandtheile des quarzreichen rothen Feldspathporphyrs sind Thonerde, Eisenoxyd, Alkali und Kieselerde, die letztere in bei weitem überwiegender Menge. Diese Substanzen, im geschmolzenen Zustande mit einander gemengt, müssen bei der allmähligen Erkaltung der Masse in Folge chemischer Verwandtschaften sich zu bestimmten krystallinischen Mineralien verbinden, in diesem Falle zu Kali-, Natronfeldspath, Quarz, einer kleinen Menge von Glimmer u. s. w. Dass der Natronfeldspath nach den Untersuchungen von Rose hier *Oligoklas* ist und nicht *Albit*, wie ich in meinen frühern Berechnungen angenommen hatte, kommt bei dieser Gelegenheit nicht in Betracht; die von mir unter No. 1 analysirte, für Halle besonders charakteristische Porphyrvarietät würde dann zusammengesetzt sein aus:

*) Poggendorff's Annalen, Bd. LXVI. S. 109.

Feldspath	17,91
Oligoklas	36,33
Kieselerde (Quarz)	37,74
Eisenoxyd, Kalk, Thonerde u. s. w.	6,13
	98,11.

Die Analyse hat nach dieser Berechnung einen Ueberschu von 1,79 Proc. Thonerde ergeben; von dieser Thonerde mag nur ein sehr geringer Theil oder vielleicht gar nichts im fre Zustande der Grundmasse des Porphyrs beigemengt sein; si man die oftmals in dem Gestein gefundene kleine Menge K erde als zur Constitution des Oligoklas gehörig an, dann wird vorhandene Thonerde genau die Alkalien sättigen, um die Fe spath-Mineralien zu bilden. Da aber der Kalk nicht in allen v mir analysirten Porphyrvarietäten in bestimmbarer Menge v kommt, und in dieser namentlich deutlich kleine Flussspathkör auftreten, so mag wohl der grösste Theil des gefundenen K (1,62 Proc.) mit Fluor in Verbindung gewesen sein und der g ringe Ueberschuss an Thonerde einzelnen Glimmerblättchen, d sich hie und da in der Masse zerstreut vorfinden, zuzuschreib sein. Hierzu kommt noch, dass in andern von mir analysirte Porphyrvarietäten desselben Vorkommens, die weniger durch z fällige Gemengtheile verunreinigt sind, die Menge der vorhand nen Thonerde genau ausreicht, um die Alkalien zum Behufe d Feldspathbildung zu sättigen. Man kann also aus den angestel ten Analysen den Schluss ziehen, dass alle Bestandtheile sich bestimmten krystallinischen Verbindungen vereinigt haben, au genommen die in grossem Ueberschuss vorhandene Kieselerd welche, man kann annehmen, fast allein mit Eisenoxyd verunr nigt, die Grundmasse bildet, die durch ihre im Allgemeinen roth Färbung der ganzen Formation den Namen des rothen Porphyrs ve liehen hat. In einem schmelzenden Gemenge von Kieselerde, Tho erde, Kali und Natron ist das Alkali das die Masse eigentlich haup sächlich zum Krystallisiren bestimmende Princip. Es hat jedoch n so viel Feldspath und Oligoklas sich bilden können, als die Men der anwesenden Thonerde gestattete. War mehr Alkali zugeg so hat es sich bei dieser Hitze verflüchtigen oder andere Verbi dungen (Glimmer z. B.) eingehen müssen. Die in grossem Uebe

schuss vorhandene Kieselerde ist zum Theil als Quarz, der in kleinen deutlichen rauchgrauen glänzenden Körnern in der Masse sich zeigt, herauskrystallisirt, grossentheils aber durch das Eisenoxyd verhindert worden, eine krystallinische Structur anzunehmen; sie bildet mit dem Eisenoxyd eine dichte, mehr oder weniger gleichförmige, hornsteinähnliche Masse, welche die ausgeschiedenen krystallinischen Mineralien zum Theil oder völlig umschliesst. Die gewöhnlich angenommene Ansicht über die Zusammensetzung des Porphyrs ist die, dass man die Grundmasse desselben als ein scheinbar gleichartiges, äusserst inniges Gemenge von Quarz und Feldspath, verunreinigt mit Eisenoxyd, betrachtet, oder als eine dichte Feldspathmasse, mit feinen, dem Auge unsichtbaren Quarztheilchen eingesprengt; ich dagegen betrachte die Grundmasse als eine dichte hornsteinähnliche, meist roth gefärbte Kieselsubstanz, welche in der Regel durch die ganze Masse kleine, oft selbst dem bewaffneten Auge unsichtbare Feldspaththeilchen eingesprengt enthält. Man sieht, dass beide Ansichten offenbar in der Mitte zusammen und nur nach ihren Extremen hin auseinander fallen; der Process wie das Resultat der Verwitterung muss sich immer gleich bleiben. Die atmosphärischen kohlensäurehaltigen Wasser greifen zunächst den Feldspath an und ziehen aus der Grundmasse, ausser den Alkalien und einem Theil der Kieselerde vom Feldspath, das die Masse verunreinigende Eisenoxyd aus; das Ganze wird dadurch aufgelockert und muss nothwendig zu einer sandig-thonigen Substanz auseinander fallen, welche ausser grössern Quarzkörnern so feine *mechanisch* beigemengte Quarztheilchen enthält, dass diese sich durch Schlämmen nicht abscheiden lassen, sondern nur durch chemische Mittel von dem eigentlichen Kaolin, dem Zersetzungsproducte des Feldspaths, getrennt werden können. Der Porphyr ist hinsichtlich seiner Gemengtheile keineswegs ganz gleichförmig, es lassen sich in dem Halle'schen Porphyrterrain eine grosse Menge verschiedener Varietäten auffinden; das relative Mengenverhältniss der Gemengtheile ist im Einzelnen mancherlei Abwechselungen unterworfen. In dem ganzen Terrain kann nicht durchgängig dieselbe Art und Weise der Abkühlung stattgefunden haben; an einigen Stellen ist dieselbe schneller, an andern etwas langsamer erfolgt, und namentlich bei einer langsameren Abkühlung haben sich die Feldspaththeilchen aus der eigentlichen kieseligen Grund-

masse mehr zu durchgängig deutlichen Krystallen sammeln k
nen, die Grundmasse hat sich also auch deutlicher von den
mengtheilen abscheiden müssen; diess ist nun im Extrem bei
sogenannten Knollenstein der Fall, der ursprünglich nichts A
res als ein gewöhnlicher rother Porphyr gewesen ist, nur v
leicht von etwas grösserem Kieselerdegehalt und die Masse
früher gebildeten Porphyrs möglicher Weise gangartig du
setzend. Hier im Knollenstein nun tritt das interessante Verha
auf, dass durch die Verwitterung und das vollständige Verschw
den der Feldspathkrystalle die Grundmasse allein und in vollk
mener Reinheit zurückbleibt. Die mir freilich im Anfang u
wartete *Thatsache* nun, welche ich durch eine Reihe von Analy
völlig festgestellt zu haben glaube, dass der Knollenstein t
seines äussern, dem dichten Feldspath ähnlichen Aussehens se
ganzen Masse nach aus Kieselerde besteht, nur verunreinigt
einer geringen Menge von Thonerde und namentlich Eisenox
hat nothwendig die Ansicht veranlassen müssen, auch die Gr
masse des eigentlichen unveränderten Porphyrs als eben so
sammengesetzt zu betrachten. Selbst der Knollenstein, nam
lich wo derselbe mehr verunreinigt ist als gewöhnlich, sch
einer Verwitterung fähig zu sein; er wird nämlich oftmals n
mürbe und zerfällt zu Staub, und es kommen an der Fundst
dieser Steinart eine Menge von kleinen kaolinartigen zusamm
gespülten Massen vor, die ausser grösseren eckigen und run
Quarzkörnern ganz fein zertheilte Kieselerde enthalten, die
auf *mechanischem* Wege von der übrigen Substanz nicht absc
den lässt. Die bei vielen Varietäten des Porphyrs beobach
grössere oder geringere Schmelzbarkeit beruht nur auf der g
seren oder geringeren Menge des fein in die Grundmasse ei
sprengten Feldspaths; wo dieser, wie beim Knollenstein, gänz
verschwindet, wird auch die Schmelzbarkeit der Masse aufhö
Es scheint mir deswegen die von mir aufgestellte Ansicht über
Zusammensetzung des rothen quarzreichen Porphyrs der Umgeg
von Halle nichts Unwahrscheinliches vorauszusetzen, sondern
sich darbietenden Erscheinungen völlig anzuschliessen.

Schliesslich möchte ich noch namentlich die Chemiker auf
interessante Bildung des Halle'schen Porphyrs aufmerksam mac
und dazu auffordern, auch den jüngern Porphyr so wie die
*len verschie*denen und manches Merkwürdige darbietenden St

arten der Porphyrbreccie und des Porphyrconglomerats einer nähern chemischen Betrachtung zu unterwerfen, zumal da *ich* schwerlich Gelegenheit haben werde, wenigstens für die nächste Zukunft, diese Untersuchungen fortzusetzen. Wie fruchtbringend einzelne zweckmässig angestellte Analysen von Gebirgsarten für die wissenschaftliche Bearbeitung der Geognosie oftmals werden können, davon liefert die vorhergehende interessante Abhandlung des Prof. Forchhammer einen neuen Beweis.

LXXVIII.

Ueber die Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

Von

Cahours.

(*Ann. de Chim. et de Phys. III. Série.* 1845.)

II. Abhandlung.

Anissäure und daraus abgeleitete Körper.

In einer im Juli 1841 bekannt gemachten Abhandlung über das Anisöl habe ich gezeigt, dass das Anisöl sich bei Behandlung mit Salpetersäure bei 25° in eine neue Säure verwandle, deren Formel $C_{16}\,H_{16}\,O_6$ sei und die ich mit dem Namen *Anissäure* belegte. Ich zeigte ferner, dass bei Behandlung mit einer concentrirteren Säure das Oel in eine stickstoffhaltige Säure verwandelt werde, deren Zusammensetzung sich durch Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch Untersalpetersäure darstellen lasse und deren Formel

$$C_{32}\begin{matrix}H_{14}\\(N_2\,O_4)\end{matrix}O_6 \text{ sei.}$$

Ich hatte die Bemerkung gemacht, dass stets, wenn man verdünnte Salpetersäure anwendet, ein schweres rothes Oel erzeugt wird, welches sich absetzt und bei gewöhnlicher Temperatur das Ansehen eines fetten Oeles hat.

Vermuthend, dass diese Substanz weniger oxydirte Körper als die Anissäure enthalten möchte, unterwarf ich dieses Oel,

nachdem es durch hinlängliches Waschen mit Wasser von überschüssigen Salpetersäure befreit war, einer gemässigten stillation. Ich behielt in der Retorte einen geringen Rück von Kohle und das übergegangene Product enthielt zwei best verschiedene Stoffe. Der eine war fest und krystallisirbar hatte die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Aniss der andere war eine röthliche schwere Flüssigkeit.

Die Trennung dieser beiden Substanzen konnte durch schwache Kalilauge leicht bewerkstelligt werden, welche in Kälte nur die Anissäure löst und die Flüssigkeit unverändert l Diese letztere wird durch Waschen mit Wasser und ein- (mehrmalige Rectification vollkommen rein erhalten.

Anisylwasserstoff.

Mit diesem Namen bezeichne ich vor der Hand die vo reine Substanz, ihrer Analogie halber mit dem Bittermandelöl dem Salicylwasserstoff; sie verhält sich zur Anissäure wie je zur Salicylsäure.

Der Anisylwasserstoff ist im reinen Zustande eine schw Flüssigkeit, deren spec. Gew. = 1,09 bei 20° ist. Seine Fa ist immer etwas gelblich und wird mit der Zeit dunkler, der ruch aromatisch und der Geschmack brennend.

Wasser löst sehr wenig davon auf und nimmt den Ger desselben an, Weingeist und Aether lösen ihn in jedem Verh niss. Er siedet bei 253—255°.

Kalilauge, selbst concentrirte, löst ihn in der Kälte nicht bei fortgesetztem Kochen aber löst er sich vollständig. L man ihn in geschmolzenes Kalihydrat fallen, so bemerkt Wasserstoffentwickelung. Dabei bildet sich ein in Wasser liches Kalisalz, Säuren fällen daraus weisse Flocken, welche der Reinigung durch Krystallisation aus Weingeist oder d Sublimation alle Eigenschaften und die Zusammensetzung Anissäure haben.

Schwefelsäure löst den Anisylwasserstoff mit dunkelr Farbe auf und Wasser fällt ihn aus dieser Lösung.

Chlor und Brom wirken heftig darauf ein, die Masse e sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoff- oder Bromwa stoffsäure und man erhält durch Substitution erzeugte krysta bare Producte.

Ammoniak verwandelt ihn bei längerer Berührung in eine dem Salhydramid analoge Verbindung.

Verdünnte Salpetersäure giebt damit Anissäure, und rauchende Salpetersäure eine krystallisirbare Substanz.

Diese Reactionen zeigen unter diesen Körpern denselben Zusammenhang, welcher unter dem Bittermandelöl und der Benzoësäure, dem Salicylwasserstoff und der Salicylsäure existiren.

Die Analyse bestätigte diese Ansicht. Zwei Proben dieser Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate:

I. 0,475 Grm. gaben 0,270 Wasser und 1,225 Kohlensäure.

II. 0,527 Grm. der zweiten Probe gaben 0,283 Wasser und 1,360 Kohlensäure.

III. 0,433 Grm. derselben Probe gaben 0,237 Wasser und 1,119 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	70,34	70,52	70,47	$C_{16} = 70{,}58$
Wasserstoff	6,30	5,98	6,05	$H_{16} = 5{,}88$
Sauerstoff	23,36	23,50	23,48	$O_4 = 23{,}54$
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dabei habe ich aber gefunden, dass sich auch Oxalsäure bildet. Die Bildung der vorigen Substanz aus Anisöl erklärt sich leicht:

$$C_{20}\,H_{24}\,O_2 - C_4\,H_8 + O_2 = C_{16}\,H_{16}\,O_4.$$

Nimmt dieses Product dann noch 2 At. Sauerstoff auf, wie das Bittermandelöl, so bildet sich Anissäure. Ausserdem erhält man eine noch mehr oxydirte Säure, welche leicht krystallisirt und in heissem Wasser wie ein schweres Oel schmilzt. Ich werde künftig darauf zurückkommen.

Anisylbromid.

Lässt man vom Wasser befreites Brom tropfenweise in Anisylwasserstoff fallen, so erhitzt sich die Masse, es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure und die Substanz wird fest. Durch schnelles Waschen mit Aether, Ausdrücken zwischen Filtrirpapier und Krystallisiren aus Aether erhält man seidenglänzende weisse Nadeln. Diese kann man fast ganz unverändert überdestilliren. Beim

Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Bromkalium und anissaures Kali.

I. 0,566 Grm. gaben 0,182 Wasser und 0,924 Kohlensäure.

II. 0,428 Grm. desselben Productes gaben 0,133 Wasser und 0,698 Kohlensäure.

III. 0,607 Grm. Substanz gaben 0,534 Bromsilber oder 0,224 Brom = 36,91 Procent.

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	44,52	44,43	—	C_{16} = 45,06
Wasserstoff	3,56	3,43	—	H_{14} = 3,28
Brom	—	—	36,91	Br_2 = 36,62
Sauerstoff	—	—	—	O_4 = 15,04
				100,00.

Die Resultate der Analysen entfernen sich ein wenig von denen der Berechnung, allein die Umwandlung der Substanz in Bromkalium und anissaures Kali gestattet keine andere Formel.

Einen Ueberschuss von Brom muss man bei der Darstellung dieser Substanz vermeiden, denn in diesem Falle nimmt dieselbe noch mehr Brom gegen Wasserstoff auf.

Lässt man in einer verschlossenen Flasche ein Vol. Anisylwasserstoff mit 4 — 5 Vol. eines wässrigen gesättigten Ammoniaks stehen, so erscheinen nach und nach sehr wohl gebildete glänzende Krystalle. Diese Krystalle nehmen immer mehr zu und nach Verlauf von ungefähr einem Monat ist das Oel vollständig verschwunden und in eine feste krystallisirte Masse übergegangen. Sie schliesst noch etwas Oel ein, das man durch Pressen zwischen Fliesspapier davon trennen kann; die Krystalle sind dann schneeweiss.

Diese Krystalle sind harte Prismen, welche sich leicht zu Pulver zerreiben lassen; sie haben noch einen schwachen Geruch, von dem man sie aber sehr schwer befreien kann. Wasser löst sie nicht auf. Weingeist und Aether lösen sie in der Wärme und setzen sie beim Erkalten in Krystallen ab.

Salzsäure löst sie in gelinder Wärme und setzt sie beim Erkalten wieder ab. Bei der Analyse erhielt ich von:

I. 0,370 Substanz 1,009 Kohlensäure und 0,204 Wasser.

II. 0,428 derselben 0,238 Wasser und 1,164 Kohlensäure.

III. 0,588 derselben Substanz 36 Cb.C. Stickstoff bei 12° und 0,764 Barometerstand.

In Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,30	74,16	—	$C_{48} = 74,23$
Wasserstoff	6,12	6,17	—	$H_{48} = 6,18$
Stickstoff	—	—	7,31	$N_4 = 7,21$
Sauerstoff	—	—	—	$O_6 = 12,38$
				100,00.

Formel: $C_{16} H_{16} N_{\frac{4}{3}} O_2$,
oder besser verdreifacht: $C_{48} H_{48} N_4 O_6$.

Das Ammoniak verhält sich, wie man sieht, zum Anisylwasserstoff genau eben so wie zum Benzoyl und Salicylwasserstoff. Das entstandene Product ist ganz und gar dem Benzhydramid und Salhydramid analog. Ich nenne diese Substanz daher *Anishydramid.*

Einwirkung von Kali auf Anisylwasserstoff.

Kalilauge hat in der Kälte keine Wirkung auf den Anisylwasserstoff, wenn man die Mischung in einem verschlossenen Glase stehen lässt. Am Luftzutritt geht die Substanz allmählig in Anissäure über und bildet Kalisalz.

Lässt man Anisylwasserstoff tropfenweise auf geschmolzenes Kali fallen, so erzeugt ein jeder Tropfen, indem sich die Masse zusammenzieht, eine Art Vegetation und man bemerkt Wasserstoffentwickelung. Fährt man so fort, so erhält man endlich eine feste Masse. Diese löst sich vollständig in Wasser auf; setzt man Salzsäure dazu, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von gelblich-weissen Flocken. Krystallisirt man diese nach gehörigem Auswaschen aus Weingeist, so erhält man sie in langen nadelförmigen Krystallen. Auch kann man jenes Product durch Sublimation reinigen, es setzt sich dabei in dünnen, sehr glänzenden Nadeln ab.

Diese Substanz hat alle Eigenschaften, welche ich der Anissäure in meiner früheren Abhandlung beigelegt habe. Auch stimmt die Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen, damit überein.

I. 0,580 Substanz gaben 0,277 Wasser und 1,341 Kohlensäure.

II. 0,374 derselben Substanz gaben 0,173 Wasser und 0,867 Kohlensäure.

III. 0,622 einer Probe anderer Darstellung gaben 0,285 Wasser und 1,444 Kohlensäure.

Hiervon erhält man die procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,05	63,22	63,28
Wasserstoff	5,31	5,15	5,10
Sauerstoff	31,64	31,63	31,61
	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Formel:

$$C_{16} H_{16} O_6.$$

$C_{16} =$	1200,0	63,15
$H_{16} =$	100,0	5,26
$O_6 =$	600,0	31,59
	1900,0	100,00.

So sorgfältig ich auch bei der Reinigung der Substanz verfuhr, so erhielt ich doch stets etwas weniger Wasserstoff als die Rechnung erforderte, wodurch ich die wahre Zusammensetzung verkannte, welche später durch Gerhardt in der Abhandlung, in welcher er die Identität meiner Säure mit der Dragonsäure von Laurent bekannt machte, angegeben wurde.

Die Bildung der Anissäure unter diesen Umständen erklärt sich auf eine sehr einfache Weise. Der Anisylwasserstoff, indem er sich wie der Salicylwasserstoff verhält, hat dabei 2 Aeq. Sauerstoff gebunden. Die Analogie, welche unter diesen beiden Säuren existirt, hat mich veranlasst, beide einem vergleichenden Studium zu unterwerfen. Die Anissäure hat nicht allein eine procentisch gleiche Zusammensetzung mit dem salicylsauren Methylen, sondern auch gleiches chemisches Aequivalent. Dabei ist ihre Moleculärconstitution durchaus verschieden, und mit denselben Reagentien behandelt, erhält man verschiedene Producte, nur die Resultate der Einwirkung eines wasserfreien Alkali's, wie des Baryts oder Kalkes ausgenommen, wobei man ein und dasselbe Product erhält. So kann man aus der Salicylreihe in die mehr *complexe* Anisylreihe übergehen.

Die folgenden Resultate zeigen die Analogie unter diesen beiden Säuren auf eine merkwürdige und ausgezeichnete Weise.

Die Anissäure ist wie die Salicylsäure einbasisch; mit Oxyden von der Form M O zusammengebracht, tritt 1 Aeq. Wasserstoff aus, wofür 1 Aeq. Metall eintritt und 1 Aeq. Wasser sich ausscheidet. Man hat:

$$C_{16} H_{16} O_6 + M\,O = C_{16} \binom{H_{14}}{M} O_6 + H_2\,O.$$

Die alkalischen und Erdanisate sind löslich und krystallisirbar, das vom Quecksilber, Silber, Blei in der Kälte unlöslich, sie lösen sich aber in geringer Menge in heissem Wasser und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch aus. Das Bleisalz setzt sich in sehr glänzenden Schuppen, das Silbersalz in feinen Nadeln ab.

Die Anissäure löst sich sehr leicht in der Kälte in Ammoniak. Die abgedampfte Flüssigkeit setzt beim Erkalten grosse Würfel, den Kochsalzkrystallen ähnlich, ab, ein Ammoniaksalz der schönsten Art.

An der Luft verliert dieses Salz seinen Glanz und wird matt.

Die Analyse gab die folgenden Resultate:

I. 0,381 Grm. gaben 0,229 Wasser und 0,792 Kohlensäure.

II. 0,435 Grm. derselben Substanz gaben 0,262 Wasser und 0,902 Kohlensäure.

III. 0,421 Grm. gaben 29 Cb.C. Stickstoff bei 15° und 0,764 Mm. (Gas mit Wasserdampf gesättigt.)

In Procenten:

	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	56,65	56,51	—	C_{16} =	1200,0	56,81
Wasserstoff	6,66	6,69	—	H_{32} =	137,5	6,51
Stickstoff	—	—	8,13	N_2 =	177,0	8,28
Sauerstoff	—	—	—	O_6 =	600,0	28,40
					2114,5	100,00.

Die Zusammensetzung dieses Salzes stimmt also mit derjenigen der übrigen Ammoniaksalze überein.

Anissäureäther.

Wenn man absoluten Weingeist bei 50—60 Graden mit Anissäure sättigt und einen Strom von trocknem salzsaurem Gase

hindurchgehen lässt, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, so erhält man eine rauchende Flüssigkeit, aus welcher Wasser unveränderte Anissäure fällt. Destillirt man dagegen die vorige Flüssigkeit, so geht zuerst salzsaurer Aether, dann Weingeist und zuletzt ein schweres Oel über, welches man von Weingeist, Salzsäure und Anissäure durch Waschen, zuerst mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit reinem Wasser, befreit. Man trocknet das Product durch Digeriren mit Chlorcalcium und destillirt es davon ab.

Der so dargestellte Anisäther ist eine farblose Flüssigkeit vom Geruche des Anisöls. Sein Geschmack ist brennend aromatisch. Er ist schwerer als Wasser. Er kocht bei 250—255 Graden. In Wasser ist er unauflöslich, Weingeist und Aether lösen ihn auf. In einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, verändert er sich nicht. In nicht völlig dicht verschlossenen Gefässen wird er nach und nach sauer. Kalilauge zersetzt ihn beim Kochen leicht und erzeugt wiederum Weingeist und Anissäure. Chlor und Brom greifen diesen Aether an und geben Producte, welche krystallisiren und worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor oder Brom vertreten ist.

Rauchende Salpetersäure verhält sich ähnlich, sie löst den Anisäther auf und erhitzt sich dabei. Zusatz von Wasser zu der sauren Flüssigkeit scheidet daraus krystallisirbare Flocken ab. Die neu entstandene Substanz unterscheidet sich von der ursprünglichen nur durch den Austausch von 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Untersalpetersäure.

Ammoniak löst diesen Aether nicht und scheint anfangs gar nicht darauf einzuwirken. Nach längerer Zeit aber verschwindet der Aether und hinterlässt eine schön krystallisirte Substanz; diese ist wahrscheinlich Anisamid.

Bei der Analyse gab mir dieser Anisäther die folgenden Resultate.

I. 0,489 Grm. Substanz gaben 0,299 Wasser und 1,193 Kohlensäure.

II. 0,612 Grm. desselben Productes gaben 0,372 Wasser und 1,495 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.			
Kohlenstoff	66,51	66,61	C_{20} =	1500	66,70
Wasserstoff	6,79	6,74	H_{24} =	150	6,67
Sauerstoff	26,70	26,65	O_6 =	600	26,63
	100,00	100,00		2250	100,00.

Diese Resultate stimmen sehr genau mit denen meiner älteren Analysen.

Anissaures Methylen.

Wenn man 2 Theile wasserfreien Holzgeist, 1 Theil krystallisirte Anissäure und 1 Theil Schwefelsäure mischt, so entsteht eine sehr intensive carminrothe Farbe. Destillirt man dieses Gemenge vorsichtig, so geht zuerst Holzgeist über, dann ein schweres Oel, welches bald fest wird; dieses ist das anissaure Methylen.

Um dasselbe zu reinigen, wäscht man es zuerst mit kohlensaurem Natron und dann mit reinem Wasser; dann lässt man es zwei- bis dreimal aus Weingeist oder Aether krystallisiren.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint die Substanz in breiten weissen glänzenden Schuppen. Sie schmilzt zwischen 46 und 47 Graden und wird beim Erstarren wieder krystallinisch. Wasser löst es selbst in der Wärme nicht auf, Weingeist und Aether lösen viel, zumal in der Wärme. Der Geruch ist angenehm, dem des Anisöls ähnlich, sein Geschmack ist brennend.

Mit Kali und Natron bildet diese Substanz nicht wie das salicylsaure Methylen Verbindungen, wie ich es anfangs glaubte. Der Umstand, welcher mich irre leitete, war, dass das rohe Product, welches mitunter längere Zeit hindurch sich klar erhält, plötzlich erstarrt, wenn man Kali damit in Berührung bringt. Die Salicylsäure ist mithin die einzige Säure, welche einen mit Basen verbindbaren Aether liefert, dessen Verbindungen wahre Salze sind.

Für eine grosse Zahl organischer Körper giebt es Fälle von Isomerie, welche oft sehr zahlreich sind. Laurent's Ampelinsäure hat genau dieselbe Zusammensetzung als die Salicylsäure, ihr Aequivalent ist dasselbe, sie hat aber verschiedene Eigenschaften. Bei Zusammenstellung ihrer Eigenschaften möchte ich

glauben, dass sie in der Reihe C_{14} H_{12} O_6 der Anissäure correspondire.

Wenn es mir gelingt, diese Säure, deren Darstellung nach Laurent sehr schwierig ist, zu erhalten, so werde ich sie mit der Anissäure, welcher sie näher zu stehen scheint als der Salicylsäure, vergleichen.

Concentrirte Kalilauge zersetzt das anissaure Methylen und stellt wiederum Holzgeist und Anissäure her.

Chlor und Brom wirken heftig auf diesen Körper ein, es entwickelt sich viel Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure und man erhält durch Substitution von Brom und Chlor krystallisirbare neue Substanzen.

Bringt man in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure zu diesem Körper, so nimmt man eine sehr lebhafte Einwirkung wahr; man muss, um sie zu mässigen, das Gefäss abkühlen, die Masse wird dabei fest. Durch Krystallisation aus siedender Lösung in Weingeist erhält man schöne gelbliche Nadeln, deren Zusammensetzung nur durch Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure differirt.

Ammoniak scheint sich zu dem anissauren Methylen wie zum salicylsauren zu verhalten. Das anissaure Methylen gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

I. 0,608 gaben 0,335 Wasser und 1,447 Kohlensäure.

II. 0,512 desselben Productes gaben 0,283 Wasser und 1,218 Kohlensäure.

III. 0,468 einer zweiten Probe gaben 0,251 Wasser und 1,112 Kohlensäure.

In Procenten:

	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	64,94	64,87	64,78	C_{18} =	1350	65,06
Wasserstoff	6,11	6,13	5,93	H_{20} =	125	6,02
Sauerstoff	28,95	29,00	29,29	O_6 =	600	28,92
	100,00	100,00	100,00		2075	100,00.

Dieses Product hat genau dieselbe Zusammensetzung wie der salicylsaure Aether.

Einwirkung von Brom auf Anissäure.

Wenn man Brom auf gepulverte Anissäure giesst, so erhitzt sich die Masse und es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. Das

Product von gelbrother Farbe, welches dabei entsteht, wird zuerst mit Wasser gewaschen, um es von dem Ueberschuss an Brom zu befreien, und dann in kochendem Weingeist aufgelöst. Beim Erkalten erhält man Krystalle, welche man durch Pressen zwischen Fliesspapier von einer gelben Materie befreit, womit sie verunreinigt sind. Man kann sie durch nochmalige Krystallisation völlig weiss erhalten. Die so erhaltene Bromanissäure stellt sehr feine und glänzende Nadeln dar. Sie schmilzt bei ungefähr 204 Graden.

Wasser löst selbst im Kochen nur wenig davon. Weingeist löst sie sehr leicht, zumal in der Wärme. Aether löst sie ebenfalls leicht. Die Bromanissäure bildet mit Kali, Natron und Ammoniak sehr lösliche und krystallisirbare Salze.

Diese Säure kann wie die Anissäure unverändert destillirt werden. Ueber Kalk destillirt, zersetzt sie sich, eben so verhalten sich die bromanissauren Salze in der Wärme. In beiden Fällen erhält man einen Rückstand von kohlensaurem Kalk und ein Destillationsproduct, welches in einer sehr einfachen Relation zur Bromanissäure steht.

Die Säure gab bei der Analyse von:

I. 0,608 Grm. Substanz 0,179 Wasser und 0,928 Kohlensäure.

II. 0,608 Grm. einer zweiten Probe 0,137 Wasser und 0,744 Kohlensäure.

III. 0,950 Grm. derselben Probe 0,776 Bromsilber oder 0,325 Brom = 34,21 Procent.

IV. 0,613 Grm. einer dritten Probe 0,170 Wasser und 0,942 Kohlensäure.

V. 0,819 Grm. derselben Probe 0,670 Bromsilber oder 0,281 Brom = 34,32 Procent.

Diese Resultate geben folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kohlenstoff	41,62	41,74	—	41,76	—	C_{16} = 41,92
Wasserstoff	3,26	3,13	—	3,06	—	H_{14} = 3,05
Brom	—	—	34,21	—	34,32	Br_2 = 34,06
Sauerstoff	—	—	—	—	—	O_6 = 20,97
						100,00.

Dieses Product ist, wie man sieht, mit dem salicylsauren Methylen mit 1 *Aeq. Brom isomer.*

Als ich das Destillationsproduct vom bromanissauren Kali analysirte, erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,532 Grm. Substanz gaben 0,177 Wasser und 0,959 Kohlensäure.

II. 0,465 Grm. desselben Productes gaben 0,434 Bromsilber oder 0,182 Brom = 39,1 Procent.

Procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,16	C_{14}	= 48,73
Wasserstoff	3,69	H_{14}	= 3,55
Brom	39,15	Br_2	= 39,59
Sauerstoff	8,07	O_2	= 8,13
			100,00.

Dieses ist, wie man sieht, die Zusammensetzung des Anisols mit 1 Aeq. Brom.

Einwirkung von Chlor auf Anissäure.

Das Chlor verhält sich zu dieser Substanz eben so wie das Brom. Bringt man gepulverte Anissäure in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche und verschliesst man diese, so sieht man an der Entfärbung des eingeschlossenen Gases bald, dass dasselbe absorbirt ist. Wenn das Gas nicht mehr absorbirt wird, so lässt man Luft hinein, um das noch vorhandene Chlor und salzsaure Gas auszutreiben, wäscht dann das Product mit reinem Wasser und lässt es wiederholt aus Weingeist krystallisiren.

Auf diese Weise dargestellt, erhält man die Chloranissäure in Form sehr feiner glänzender Nadeln. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen löst sie sich sehr leicht in Weingeist und Aether, namentlich mit Hülfe von Wärme. Bei längerem Einwirken von Chlor, selbst im Sonnenlicht, scheint sie sich nicht weiter zu verändern. Sie schmilzt bei 176 Grad und bei höherer Temperatur destillirt sie unverändert über. Schwefelsäure löst sie bei gelinder Wärme und setzt sie beim Erkalten wieder in Krystallen ab. Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet die Chloranissäure lösliche und krystallisirbare Salze.

Bei der trocknen Destillation giebt das Kalisalz eine flüssige chlorhaltige Substanz, welche wahrscheinlich Anisol mit 1 Aeq. Chlor ist. Der Rückstand in der Retorte ist kohlensaures Kali, mit ein wenig Kohle gemengt. Bei der Analyse gab diese Substanz von:

I. 0,507 Grm. 0,176 Wasser und 0,956 Kohlensäure.
II. 0,432 Grm. desselben Productes 0,151 Wasser und 0,817 Kohlensäure.
III. 0,732 Grm. gaben 0,563 Chlorsilber oder 0,139 Chlor = 18,98 Procent.

	I.	II.	III.			
ohlenstoff	51,42	51,51	—	C_{16} =	1200,0	51,61
'asserstoff	3,86	3,88	—	H_{14} =	87,5	3,76
hlor	—	—	18,98	Cl_2 =	442,6	18,81
auerstoff	—	—	—	O_6 =	600,0	25,82
					2330,1	100,00.

Dieser Körper ist mithin dem salicylsauren Methylen mit 1 Aeq. hlor äquivalent.

Unter dem Einfluss der Wärme und durch Basen spaltet er sich ach Art der Anissäure in Kohlensäure und Anisol, worin 1 Aeq. 'asserstoff durch Chlor vertreten ist.

Laurent lehrte in seiner Abhandlung über das Dragonöl 2 iuren kennen, welche er *Chlorodraconsäure* und *Bromodraconure* nannte; ich erhielt zu derselben Zeit die Chloranissäure d Bromanissäure, zwei analoge Producte, über welche ich nichts röffentlicht habe. Ich mache die Zusammensetzung dieser uren hier bekannt, wiewohl ich die Priorität Hrn. Laurent trete.

Nachdem das Verhalten des Chlors und des Broms zu der iissäure bekannt war, schien die Wirkung dieser Körper auf n anissauren Aether von Interesse. Die Resultate dieser Verche sind in Folgendem enthalten.

Einwirkung von Brom auf den Anissäureäther.

Giesst man Brom in den wasserfreien Aether, so erwärmt sich e Masse, es entwickelt sich viel Bromwasserstoffsäure und bald rauf wird die ganze Masse fest.

Das rohe Product wird zuerst mit Wasser gewaschen, um es m überschüssigen Brom und der Bromwasserstoffsäure zu beeien, und dann zwischen Fliesspapier ausgepresst. Man löst es rauf in siedendem Weingeist, welcher es beim Erkalten in eissen *glänzenden Nadeln* absetzt.

Durch eine nochmalige Krystallisation erhält man die Substanz vollkommen rein.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint der Bromanisäther als lange, weisse glänzende Nadeln. Er schmilzt bei einer sehr niedrigen Temperatur und verflüchtigt sich bei höherer.

Wasser löst ihn nicht, er löst sich leicht in Weingeist und in Aether, namentlich in der Wärme. Ueberschuss von Brom scheint ihn nicht zu verändern. Kali zerstört ihn und erzeugt wiederum Weingeist und Bromanissäure.

Diese Verbindung kann man auch erhalten, wenn man einen Strom von trocknem Chlorgase durch eine Auflösung von Bromanissäure in absolutem Weingeist streichen lässt. Das so dargestellte, zuerst mit einem schwach alkalischen und dann mit reinem Wasser gewaschene und aus Weingeist umkrystallisirte Product hat dieselben Eigenschaften wie das vorige. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,574 Grm. Substanz gaben 0,225 Wasser und 0,978 Kohlensäure.

II. 0,428 Grm. derselben Probe gaben 0,168 Wasser und 0,731 Kohlensäure.

III. 0,920 Grm. desselben Productes gaben 0,669 Bromsilber oder 0,281 Brom = 30,54 Procent.

Diese Zahlen geben in Procenten:

	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	46,46	46,57	—	C_{20} =	1500,0	46,68
Wasserstoff	4,35	4,40	—	H_{22} =	137,5	4,28
Brom	—	—	30,54	Br_2 =	978,0	30,40
Sauerstoff	—	—	—	O_6 =	600,0	18,64
					3215,5	100,00.

Die Wirkung des Chlors auf jenen Aether ist der des Broms durchaus ähnlich.

Wenn man den Anissäure-Aether in eine mit trocknem Chlor gefüllte Flasche giesst, so setzt sich an den Wänden eine in glänzenden Nadeln krystallisirte Substanz ab. Man stellt sie durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein dar.

I. 0,428 Grm. Substanz gaben 0,197 Wasser und 0,8[illegible] Kohlensäure.

II. 0,598 Grm. Substanz gaben 0,392 Chlorsilber oder 0,097 Chlor = 16,22 Procent.

Man erhält hieraus die folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	55,93	C_{20} =	1500,0	56,07
Wasserstoff	5,07	H_{22} =	137,5	5,14
Chlor	16,22	Cl_2 =	442,6	16,36
Sauerstoff	22,78	O_6 =	600,0	22,43
	100,00		2680,1	100,00.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Anisäther.

Nitroanisäther. Die Anissäure löst sich in concentrirter Salpetersäure unter dem Einfluss von Wärme, sie verliert 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Untersalpetersäure. Lässt man einen Strom von trocknem salzsaurem Gase in eine Auflösung von Nitroanissäure in absolutem Weingeist streichen, so erhitzt sich das Gemenge und es entwickelt sich ein Gemenge von Säure und salzsaurem Aether. Man unterhält den Gasstrom so lange, bis nichts mehr absorbirt wird, und die Temperatur auf 60 bis 70°. Setzt man darauf Wasser zu der Flüssigkeit, so scheiden sich dicke voluminöse Flocken ab. Wäscht man diese mit ammoniakalischem Wasser, um sie von etwa der Reaction entgangener Nitroanissäure zu befreien, dann mit Wasser, und lässt man darauf aus Weingeist krystallisiren, so erhält man sie vollkommen rein.

Das so gereinigte Product bildet breite, sehr glänzende Tafeln von grosser Schönheit. Diese schmelzen bei 98—100°, Wasser löst sie nicht, Weingeist löst sie aber in grosser Menge in der Wärme und setzt sie beim Erkalten wieder ab. Kali, in Weingeist gelöst, zersetzt diese Substanz sehr schnell und erzeugt wiederum Weingeist und Kalisalz der Nitroanissäure.

Schwefelsäure löst sie, in der Wärme leichter, beim Erkalten scheidet sich ein Theil krystallinisch aus. Wasser scheidet allen Aether daraus ab. Brom hat keine Wirkung auf dieses Product.

Man kann diese Substanz auch durch Behandlung von Anisäure mit rauchender Salpetersäure erhalten. Wenn man diese beiden Körper zu etwa gleichen Theilen mischt, so löst sich der Aether vollständig unter Wärmeentwickelung. Setzt man darauf Wasser hinzu, so scheiden sich Flocken aus, welche, wie vorhin gereinigt, denselben Körper darstellen. Man kann ihn daher so-

wohl durch Zusammenbringen der Elemente, welche ihn zusammensetzen, bilden, als dadurch, dass man Salpetersäure auf den fertigen Anissäureäther einwirken lässt.

Dieser Körper gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	53,09	53,15	—	C_{20} =	1500,0	53,33
Wasserstoff	5,19	5,11	—	H_{22} =	137,5	4,88
Stickstoff	—	—	6,14	N_2 =	177,0	6,22
Sauerstoff	—	—	—	O_{10} =	1000,0	35,57
					2814,5	100,00.

Chlor, Brom und Salpetersäure verhalten sich zum anissauren Methylen eben so wie zu dem anissauren Aether.

Es entstehen Körper von ganz ähnlicher Zusammensetzung und ihre Eigenschaften sind ihnen ganz und gar vergleichbar, so wie es sich voraussehen liess.

Ich habe nur von zweien derselben, dem bromanissauren und nitroanissauren Methylen, die Zusammensetzung ausgemittelt.

Das erstere Product erhält man, wenn man Brom tropfenweise auf anissaures Methylen fallen lässt; die Masse schmilzt durch die Temperatur, welche die Reaction bewirkt, es entwickelt sich dabei Bromwasserstoffsäure und man erhält nach dem Erkalten eine röthliche Masse, welche man durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus Weingeist rein erhält.

In reinem Zustande stellt diese Substanz kleine farblose und durchsichtige Prismen dar. Sie schmilzt bei einer nicht hohen Temperatur, Wasser löst sie nicht, aber Weingeist und Holzgeist lösen viel davon auf, namentlich in der Wärme. In Aether löst sie sich nicht so leicht. Mit concentrirter Kalilauge gekocht, zersetzt sie sich, sie erzeugt wiederum Holzgeist und bromanissaures Kali.

Dieselbe Substanz kann man direct durch Kochen von Bromanissäure mit wasserfreiem Holzgeist und einem geringen Zusatze von Schwefelsäure erhalten. Man unterhält das Kochen in einem Wasserbade ungefähr eine Viertelstunde lang. Setzt man dann *Wasser* hinzu, so erhält man einen reichlichen flockigen Niederschlag, den man zuerst mit einem ammoniakalischen Wasser und

dann mit reinem Wasser wäscht. Die getrocknete Substanz wird dann in starkem und kochendem Weingeist aufgelöst; die Verbindung scheidet sich in Krystallen aus, die man zwischen Fliesspapier trocknet.

I. 0,434 Grm. Substanz gaben 0,149 Wasser und 0,705 Kohlensäure.

II. 0,738 Grm. desselben Productes gaben 0,566 Bromsilber oder 0,238 Brom = 32,26 Procent.

In Procenten:

Kohlenstoff	44,27	C_{26} =	1350,0	44,44
Wasserstoff	3,81	H_{18} =	112,5	3,70
Brom	32,26	Br_2 =	978,0	32,09
Sauerstoff	19,66	O_6 =	600,0	19,77
			3040,5	100,00.

Bringt man in einer Flasche anissaures Methylen und trocknes Chlor zusammen, so nimmt dasselbe Chlor gegen Wasserstoff auf und der entstandene chlorhaltige Körper zerfällt bei Behandlung mit Kali und durch Wärme in Holzgeist und chloranissaures Salz. Das nitroanissaure Methylen erhält man entweder dadurch, dass man nitroanissauren Aether darstellt und ihn mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Holzgeist kocht, oder durch Auflösen von anissaurem Methylen in rauchender Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus Weingeist. Auf die eine wie auf die andere Weise dargestellt, erscheint diese Substanz in breiten gelblichen Blättern wie der nitroanissaure Aether.

Sie schmilzt bei 100° und bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sie sich. Wasser löst sie nicht, Weingeist und Holzgeist lösen sie leicht in der Wärme, beim Erkalten setzt sich die Substanz fast vollständig ab.

I. 0,470 Grm. dieser Substanz gaben 0,189 Wasser und 0,892 Kohlensäure.

II. 0,514 Grm. desselben Productes gaben 0,205 Wasser und 0,979 Kohlensäure.

III. 0,592 Grm. desselben Productes gaben 35 Cb.C. Stickstoff bei 16° und 0,758 Mm.

Hieraus ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	51,76	51,94	—	C_{18} =	1350,0	52,17
Wasserstoff	4,46	4,42	—	H =	112,5	4,34
Stickstoff	—	—	6,93	N_2 =	177,0	6,76
Sauerstoff	—	—	—	O_{10} =	1000,0	36,73
					2639,5	100,00.

Aus den in dieser Abhandlung enthaltenen Thatsachen geht hervor, dass das Molecül des Anisöls sich unter dem Einflusse nicht sehr energischer Oxydationsmittel in zwei Theile spaltet, von denen, indem sie sich beide oxydiren, der eine Oxalsäure, der andere Anisylwasserstoff bildet. Dieser Körper ist wenig stabil und nimmt von solchen Körpern, die leicht Sauerstoff abgeben, denselben auf und oxydirt sich zu Anissäure.

Das Anisöl unterscheidet sich dadurch sehr von dem mit ihm isomeren Kümmelöl, dessen Molecül sich nur zu Cuminsäure oxydirt.

Die Anissäure, als Endproduct der Einwirkung schwacher Salpetersäure, zeigt einen grossen Widerstand gegen oxydirende Einflüsse, in den meisten Fällen verhält sie sich der Salicylsäure analog.

Die Aether, welche die Anissäure bildet, haben nicht die Eigenschaft, sich mit anderen Basen zu vereinigen; sie sind vollkommen neutral und gehören einfacher Weise zu den gewöhnlichen Aetherarten.

Wenn die Salicylsäure als Aetherverbindung mehrere Salze bilden kann, so scheint sie eine ganz eigenthümliche Constitution zu haben, welche bis jetzt die einzige ihrer Art ist, deren man aber gewiss analoge finden wird.

Die Aether der Anissäure und Salicylsäure haben die Eigenthümlichkeit, dass, wenn man auf sie Chlor oder Brom einwirken lässt, die Wirkung sich auf die Säure und nicht auf die Base erstreckt, so wie es Malaguti für den grössten Theil der Aether gefunden hat, die er untersucht hat. Diese Thatsachen zeigen, dass man diese Art der Einwirkung nicht allgemein annehmen kann, sie hängen vielmehr von der jedesmaligen Constitution der untersuchten Körper ab.

Wenn man die Eigenschaften der zusammengesetzten Aetherarten genau prüft, so kann man sich leicht überzeugen, dass die-

selben nicht mehr die Säure und die Base, woraus sie sich zusammengesetzt haben, enthalten. Bei der Reaction auf Weingeist oder Holzgeist entsteht ein Product, welches seiner Natur nach den Amiden vergleichbar ist. So wie bei diesen, ist das Gleichgewicht in den Aetherverbindungen der Art, dass, je nachdem sich die Molecüle unter dem Einflusse von Reägentien, welche Wasser darbieten, spalten, ein Aetheratom, indem es dasselbe aufnimmt, die ursprünglichen Bestandtheile wieder erzeugen kann.

So ist beim Anissäureäther und beim Salicylsäureäther, beides Producte, welche nicht allein dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dieselbe mechanische Gruppirung haben, die chemische Molecüläranordnung der Art, dass durch den Einfluss der alkalischen Hydrate sich einerseits Anissäure und Holzgeist, andrerseits Salicylsäure und Weingeist bilden.

Die Anisreihe und Salicylreihe bieten uns zahlreiche und sehr interessante Beispiele von Isomerie dar. So haben alle Aether, welche die Anissäure mit dem Holzgeiste bildet, und die daraus abgeleiteten Körper dieselbe Zusammensetzung wie die ähnlichen Verbindungen der Salicylsäure mit dem Weingeiste, was sich daraus ergiebt, dass die Anissäure sich von der Salicylsäure durch $C_2 H_4$ mehr und der Holzgeist vom Weingeiste sich durch $C_4 H_4$ weniger unterscheidet.

Man hat:

$$\begin{array}{rcl} C_{16} H_{16} O_6 - C_2 H_4 & = & C_{14} H_{12} O_6 \\ + C_2 H_8 O_2 + C_2 H_4 & = & C_4 H_{12} O_2 \\ - H_2 O_2 & & - H_4 O_2 \\ \hline C_{18} H & & C_{26} H_{20} O_6 \\ \text{anissaures Methylen.} & & \text{Salicylsäureäther.} \end{array}$$

Beiderseits sind die Producte leicht rein zu erhalten; es wird von Interesse sein, ihre physischen Eigenschaften zu vergleichen, womit ich mich in der Folge beschäftigen werde.

LXXIX.

Ueber die Wirkung des Broms auf die alkalischen Salze der Citronensäure und Brenz-Citronensäure.

Von

A. Cahours.

(*Compt. rend. Tom. XXI. p.* 812.)

Die ternären, jetzt so zahlreichen Säuren, welche uns die organische Chemie darbietet, trennen sich, hinsichtlich der Einwirkung der Wärme auf dieselben, in zwei wohl unterschiedene Gruppen. Die einen, wie die Ameisensäure, die Essigsäure, die Buttersäure und andere, verflüchtigen sich, ohne eine bemerkbare Veränderung zu zeigen; die andern, wie die Citronensäure, die Weinsteinsäure, die Aepfelsäure, die Pektinsäure, die Ulminsäure und andere, erleiden durch diess Agens eine bedeutende Veränderung. Aus einigen dieser letztern entstehen bei gemässigter Hitze, wenn man zum Beispiel mit einem Oelbade operirt, neue, mehr einfache Producte, wobei zugleich Kohlensäure oder Wasser, oft beide zusammen, entweichen.

Wenn man nun vergleichend die Zusammensetzung der Säuren der ersten und zweiten Gruppe untersucht, so sieht man, dass die ersten nicht mehr als 4 oder 6 Atome Sauerstoff höchstens in ihrem Aequivalente enthalten, während die andern 8, 10, ja manchmal 12 Atome davon einschliessen. Man sieht hieraus, dass die Verwandtschaft dieses einfachen Stoffes zum Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Materie, indem derselbe diese Verwandtschaft unter Einfluss der Wärme zu befriedigen sucht, dem zufolge die Zersetzung des Molecüls hervorrufen muss, welches einfache und nothwendiger Weise beständigere Producte giebt, indem dasselbe eine wahre Verbrennung erleidet.

Unter den Säuren der 2. Gruppe besitzen diejenigen, welche sich durch die trockne Destillation in brenzliche Säuren umwandeln, eine gemeinschaftliche Eigenschaft, welche schon lange Gay-Lussac angegeben hat, die nämlich, sich unter Einfluss von überschüssigem Kalihydrat bei einer Temperatur von ungefähr 200 Grad in Essigsäure und Oxalsäure umzuwandeln.

Neuerdings wurde Dumas zu der Annahme geführt, dass einige dieser Säuren Essigsäure und Oxalsäure enthielten, und

ass in der Citronen- und Weinsteinsäure eine Oxalessigsäure nthalten sei, welche er aus der Essigsäure ableitete, durch Sub-itution des Wasserstoffes durch Kohlenoxyd, nach folgender ormel:

$$C_4 \overset{H_2}{(C_2\,O_2)}\,O_3 + H\,O\,{}^{*)}.$$

Ich glaubte deshalb einige Versuche unternehmen zu müssen, ı der Hoffnung, einige neue Beweise zur Unterstützung einer nsicht beizubringen, welche so einfach erscheint und welche ir, seitdem die Schwefelessigsäure von Melsens entdeckt ist,) viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die Einwirkung des Chlors und des Broms auf die citronen-uren und weinsteinsauren Salze schien mir geeignet, einiges icht auf diese Verbindungen zu werfen, indem sie gleiche Verän-erungen hervorbringen, als sie mit den freien essigsauren und xalsauren Salzen hervorgebracht haben würden.

Die in Wasser gelösten oxalsauren Alkalien werden durch s Brom lebhaft angegriffen, besonders wenn man die Tempe-tur auf 40 bis 50 Grad erhebt. Es entbindet sich reines kohlen-ures Gas, und das Wasser hält ein Bromür zurück, welches man rch Abdampfen im krystallisirten Zustande erhalten kann.

Die Einwirkung ist sehr einfach; man hat:

$$C_2\,O_3,\,M\,O + Br = 2\,C\,O_2 + M\,Br.$$

Mit den essigsauren Alkalien findet keine Reaction statt; die nzige Erscheinung, welche man bemerkt, ist die Auflösung einer rossen Menge von Brom, welches man austreiben kann, wenn an die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Die Art der Einwirkung des Broms auf die oxalsauren und sigsauren Alkalien ist der Art getheilt, dass daraus bestimmt ervorgeht, dass, wenn die Citronensäure Oxalsäure und Essig-iure einschloss, sich die erste in Kohlensäure umwandeln musste, ährend die andere völlig unangegriffen blieb; wenigstens bildete ieselbe nur im *status nascens* bei Gegenwart von Brom neue roducte.

Lässt man nur kleine Mengen Brom auf die wässrige Lösung on citronensaurem Kali wirken, so erhält man drei verschiedene roducte, nämlich:

---

*) Es würde also in dieser Substitution 1 Atom H ersetzt sein durch O und 1 Aequivalent H durch 2 C O.

1) ein Gas, reine Kohlensäure;

2) ein flüssiges Product, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Bromoforms besitzt, $C_2 H Br_3$;

3) eine in schönen Prismen krystallisirte Substanz, bei ungefähr 75 Grad schmelzbar, zum Theil durch Destillation zerlegbar und dargestellt durch die Formel:

$$C_6 H Br_5 O_4,$$

welche ich mit dem Namen *Bromoxaform* bezeichnen werde.

Diese Substanz erleidet durch kaustisches Kali eine merkwürdige Entmischung; sie verändert sich in der That durch Sieden mit einer Kalisolution von mässiger Concentration in ein Oxalat, Bromür und Bromoform, wie diess folgende Gleichung darthut:

$$C_6 H Br_5 O_4 + 4 K O = 2 (C_2 O_3, K O) + 2 K Br + C_2 H Br_3.$$

Die Bildung dieses Productes mittelst Kalicitrat in wässriger Auflösung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{12} H_5 O_{11} + 5 H O + 14 Br = 6 (C O_2) = C_6 H Br_5 O_4 + 9 Br H.$$

Die Citrate des Natrons und Baryts verhalten sich dem Kalicitrate gleich.

Die merkwürdigen, eben berichteten Resultate veranlassten mich, die Wirkung des Broms auf die alkalischen Salze der Itaconsäure und der Citraconsäure, welche, wie bekannt, durch Destillation der Citronensäure entstehen, zu untersuchen.

Wenn Brom auf diese Salze wirkt, so giebt es sehr bestimmte Resultate, welche verschieden ausfallen, je nachdem das Salz neutral ist, oder einen Ueberschuss von Säure enthält. In beiden Fällen bemerkt man ein reichliches Entweichen von reiner Kohlensäure und die Bildung bromhaltiger Säuren von einer sehr einfachen Zusammensetzung.

Wenn man Brom in kleinen Mengen zu einer wässrigen Lösung von neutralem citraconsaurem Kali treten lässt, so zeigt sich eine sehr lebhafte Einwirkung und man erhält:

1) ein Gas, reine Kohlensäure;

2) ein gelbliches schweres Oel.

Diess letztere ist aus zwei Substanzen gebildet, aus einer Säure, welche man abscheiden kann, indem man eine verdünnte Lösung von kaustischem Kali auf das Gemisch wirken lässt, und einem neutralen Körper, welcher als Rückstand bleibt. Wenn man eine verdünnte Säure in die alkalische Flüssigkeit giesst, so scheidet sie sich sogleich zum Theil in ein schweres gelbliches

Oel, zum Theil in feine Nadeln. Die Analyse hat die vollständigste Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Stoffen nachgewiesen, welche demnach einen der so häufigen Fälle der Isomerie darbieten. Sowohl der flüssige als der feste Körper besitzen eine Zusammensetzung, welche sich in der Formel

$$C_8\,H_6\,Br_2\,O_4$$

darstellt; ich habe sie durch Untersuchung des Silbersalzes, des Ammoniaksalzes und des Aethers, welcher sich zu bilden im Stande ist, geprüft. Ich werde sie mit dem Namen der *Brom-Triconsäure* bezeichnen.

Der ölartige Stoff, welcher zu gleicher Zeit entsteht, hat die Formel:

$$C_6\,H_3\,Br_3\,O_2.$$

Man könnte also die Einwirkung des Broms auf die citraconsauren Alkalien in folgender Weise darstellen:

$$2\,(C_{10}\,H_6\,O_8) + 2\,H\,O + 10\,Br = 6\,(C\,O_2) + C_8\,H_6\,Br_2\,O_4 + C_6\,H_3\,Br_3\,O_2 + 5\,Br\,H.$$

Man sieht übrigens, dass, so lange man das Aequivalent des neutralen Stoffes nicht mit Genauigkeit wird bestimmt haben können, die obige Gleichung nur als ein Spiel mit Formeln zu betrachten ist.

Das neutrale itaconsaure Kali giebt mit Brom genau dieselben Producte wie das citraconsaure Salz.

Wenn man an der Stelle des neutralen citraconsauren Kali's ein sehr alkalisches Salz anwendet, so erhält man zuweilen eine krystallisirbare Säure, $C_6\,H_4\,Br_2\,O_4$, welche von der vorhergehenden um $C_2\,H_2$ abweicht, so wie einen neutralen Körper, welchen ich in zu geringer Menge erhielt, um seine Zusammensetzung bestimmen zu können.

Wenn wir die vorstehenden Thatsachen zusammenfassen, so sehen wir, dass die citronensauren Alkalien unter Einfluss des Broms Bromüre geben, welche in Lösung bleiben, und kohlensaures Gas, welches entweicht; es erzeugt sich zugleich Bromoform und ein krystallisirter Körper von einfacher Zusammensetzung, aber es bildet sich nicht die geringste Spur eines essigsauren Salzes.

Wenn man daher die Präexistenz der Oxalsäure in der Citronensäure annehmen kann, so kann diess, wie es mir scheint, nicht der Fall mit der Essigsäure sein, welche man unter den Zersetzungsproducten der Einwirkung des Broms auf die Citronen-

säure hätte auftreten sehen müssen, da das essigsaure Kali keinerlei Reaction von diesem Agens erfährt, wie ich diess weiter oben gezeigt habe. Wenn wir im Gegentheil annehmen, dass die Citronensäure so zusammengesetzt sei, dass sie, indem sie unter besondern Bedingungen sich zersetzte, Aceton geben müsste, so könnte man sich mehrere in dieser Arbeit mitgetheilte Thatsachen erklären. In der That, das Product $C_6\,H\,Br_5\,O_4$ kann als durch Substitution von $C_6\,H_6\,O_4$ abgeleitet betrachtet werden, welches wieder von der Oxydation des Acetons $C_6\,H_6\,O_2$ herrühren kann. Die Erzeugung des Bromoforms erklärt sich eben so gut; diese Zusammensetzung bildet sich stets mit Leichtigkeit bei Berührung des Acetons mit einem alkalischen Hypobromit.

Die Producte $C_6\,H_4\,Br_2\,O_4$ und $C_6\,H_3\,Br_3\,O_2$ können auch als durch Substitution entstanden betrachtet und von dem Aceton, oder dem schon vorher oxydirten Stoff abgeleitet werden.

Ich will jedoch keineswegs die Meinung geltend machen, dass die Citronensäure das Aceton fertig gebildet enthalte, ich will allein sagen, dass zufolge der durch den Einfluss oxydirender Stoffe auf das Aequivalent dieser Säure ausgeübten Halbirung es möglich ist, dass sich vorzugsweise Aceton bilde. Es ist, wie ich glaube, für Jedermann erwiesen, dass die Citronensäure ein sehr zusammengesetzter Körper ist, wie Dumas diess aus der sorgfältigen Untersuchung der citronensauren Salze geschlossen hat; was ihre innerste Constitution betrifft, zu deren Aufklärung meine Versuche leider nicht dienen können, so scheint mir dieselbe sehr schwer zu bestimmen, ungeachtet der Anstrengungen einer grossen Zahl der bedeutendsten Chemiker. Eben dasselbe muss ich von der Constitution der Itaconsäure und Citraconsäure sagen, welche bei der Destillation der Citronensäure entstehen.

Das weinsteinsaure Kali verhält sich in einer ganz andern Art als das citronensaure Salz; es bildet sich nur Kaliumbromür und doppelt-weinsteinsaures Kali, dann hört die Einwirkung auf. Das Brom kann daher dazu dienen, kleine Quantitäten von Citronensäure, welche sich unter Weinsteinsäure gemischt befinden, durch die so charakteristische Erzeugung des Bromoforms zu entdecken. Aepfelsaures Kali giebt, in Berührung mit Brom, eine gewisse Menge Bromoform; die Resultate schienen mir nicht so einfach als mit dem citronensauren Salz, aber ich muss hinzufügen, dass

ich den Versuch nur mit einer sehr kleinen Menge der Säure gemacht habe.

Die gallussauren und gerbsauren Alkalien werden lebhaft von Brom angegriffen, aber man erhält dabei nur ein bräunliches Harz, welches ich nicht untersucht habe.

Die Brenzschleimsäure und Pyromekonsäure, welche mit der wasserfreien Citraconsäure isomerisch sind, erleiden ebenfalls durch das Brom Umwandlungen, deren Studium ich mir vorgenommen habe.

LXXX.

Ueber die Reaction der doppelt-kohlensauren Alkalien auf die organischen Basen bei Anwesenheit der Weinsteinsäure.

Von

C. Oppermann.

(*Comptes rendus*, *Tom. XXI. p.* 809.)

— — Ich will das Resultat meiner Untersuchungen über die Reactionen der Salze des Morphiums, Narcotins, Strychnins, Brucins, Chinins, Cinchonins und des Veratrins bei Gegenwart von Weinsteinsäure und der fixen kohlensauren Alkalien hier mittheilen. Die Auflösungen der angegebenen Salze wurden in dem Verhältniss von 1 des Salzes in 200 oder 500 Wasser bereitet (die Reactionen sind völlig dieselben, wenn man mit diesen Auflösungen oder mit den Abkochungen und Extracten der die vegetabilischen Basen darbietenden Pflanzen operirt, vorausgesetzt, dass dieselben angemessen concentrirt sind), mit Weinsteinsäure bis zu einer sehr deutlichen sauren Reaction versetzt und darauf mit einem fixen Bicarbonat gesättigt. Es ist wohl nicht nöthig, hinzuzufügen, dass die sauren weinsteinsauren Alkaloïde dieselben Resultate geben.

Die Morphiumsalze werden durch die alkalischen Bicarbonate nicht gefällt, aber die Narcotinsalze geben unmittelbar einen weissen, pulverigen, sehr beträchtlichen Niederschlag. Wenn man sich von der völligen Abwesenheit des Narcotins in einer

neutralen Auflösung überzeugen will, bedient man sich des Schwefel-Cyan-Kaliums. Diess Reagens, welches die neutralen Morphinauflösungen nicht trübt, bringt unmittelbar einen dunkelrosenrothen Niederschlag darin hervor, wenn dieselben auch nur eine unwägbare Menge Narcotin enthalten. Es wurde immer bemerkt, dass ein geringer Ueberschuss des Sulfocyanürs den gebildeten Niederschlag wieder auflöste.

Die Strychninsalze geben unter denselben Umständen entweder pulverige Niederschläge oder Krystalle von beträchtlicher Grösse, je nach den angewandten Mengen von Weinsteinsäure und Natron oder Kalibicarbonat und dem Grade der Verdünnung. Wenn die Auflösung sehr verdünnt ist, erscheint kein Niederschlag; ist sie etwas weniger verdünnt und enthält sie viel Weinsteinsäure, so bildet sich durch die beiden Bicarbonate nicht mehr sofort ein Niederschlag, aber man sieht nach Verlauf einer Viertelstunde sehr lange, zarte Krystalle erscheinen, deren Zahl zunimmt, bis das in der Lösung enthaltene Strychnin herauskrystallisirt ist. Man überzeugt sich völlig, dass die Lösung kein Strychnin oder ein Salz davon mehr enthält, wenn man es, nach Eugen Marchand's Angabe, mit Bleisuperoxyd und einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure behandelt; die blaue Farbe, welche dadurch, selbst bei einer unwägbaren Menge Strychnin bei Gegenwart dieser Stoffe, entsteht, ist, wie bekannt, das sicherste Zeichen der Anwesenheit oder Abwesenheit dieser Base; denn das Chlor, welches Pelletier als ein specifisches Reagens auf das Strychnin empfohlen hat, reagirt in gleicher Weise auf Veratrin, wie ein directer Versuch mir gezeigt hat.

Ist die Strychninlösung concentrirt und enthält sie nur wenig Weinsteinsäure, so bringen die Bicarbonate darin sogleich einen Niederschlag von scheinbar krystallinischer Form hervor, und die Flüssigkeit enthält keine Spur von Strychnin mehr.

Das Brucin und die Salze desselben weichen hierin gänzlich von den Strychninsalzen ab; die alkalischen Bicarbonate bringen darin nicht die geringste Trübung hervor.

Die Salze des Chinins und Cinchonins können gleichfalls durch diess Mittel unterschieden und von einander getrennt werden, da das Chinin bei Gegenwart von Weinsteinsäure nicht fällbar ist, während das Cinchonin durch die beiden alkalischen *Bicarbonate* niedergeschlagen wird.

In den durch Weinsteinsäure gesäuerten Lösungen der Veratrinsalze bringt allein das Natronbicarbonat einen Niederschlag hervor, das Kalibicarbonat erzeugt ihn nicht.

Man kommt demnach, wenn man die Eigenschaft der Weinsteinsäure benutzt, gewisse Basen gegen die Reaction der alkalischen Bicarbonate zu schützen, zur Aufstellung zweier gut unterschiedener Gruppen von Alkaloïden, deren erste diejenigen enthält, welche durch Natronbicarbonat fällbar sind; diese sind das Cinchonin, das Narcotin, das Strychnin und das Veratrin.

Die zweite Gruppe enthält diejenigen Alkaloïde, welche geschützt werden; diese sind das Chinin, das Morphin und das Brucin.

Die Weinsteinsäure verhindert gleichfalls die Reaction der Galläpfelinfusion auf diese Basen, mit Ausnahme des Cinchonins und des Strychnins; die fünf andern werden aber reichlich davon gefällt, wenn die Weinsteinsäure mit Ammoniak neutralisirt wird. Es ist indessen zu bemerken, dass ein Ueberschuss von Ammoniak das Brucintannat wieder auflöst.

Man sieht ferner, und diese Thatsache scheint mir der Beachtung werth, dass von den beiden Basen, welche sich in derselben Pflanze befinden, die eine beständig durch die Weinsteinsäure geschützt wird, während diess mit der andern nicht der Fall ist; die Anwendung dieses Mittels ist deshalb werthvoll, da es die sehr genaue Trennung dieser beiden Basen möglich macht.

LXXXI.
Untersuchungen über die Valeriansäure.

Von

Gust. Chancel.

(*Comptes rendus*, *Tom. XXI. p.* 905.)

Die Untersuchungen, welche ich über die Producte der trocknen Destillation der Buttersäure bekannt gemacht habe, haben die Bildung einer neuen Verbindung, des Butter-Aldehyds, bewiesen, unter Umständen, wo man dieselbe, mit den Ansichten, welche man damals über die Constitution der brenzlichen Producte

besass, nicht erklären konnte. Indem ich mir nun Rechenschaft über die Bildung dieser Substanz zu geben suchte, wurde ich zur Entdeckung gewisser Beziehungen zwischen den Aldehyden und Acetonen geführt, so wie zur Aufstellung einer allgemeinen Theorie über die Natur dieser Verbindungen. Seit jener Zeit wollte ich mich überzeugen, ob andere, bei Gegenwart von Basen destillirte Säuren nicht auch ihre Aldehyde gäben; ob die Bildung des Butyrals als eine Ausnahme zu betrachten sei und nicht als eine allgemeine, den verschiedenen einbasischen, der Essigsäure ähnlichen Säuren eigenthümliche Reaction.

Da ich eine Quantität valeriansauren Baryt zu meiner Verfügung hatte, so unterwarf ich diess Salz der trocknen Destillation, um im Valeron die Gegenwart des Valerian-Aldehyds aufzusuchen. Von Anfang an konnte ich mir die Angabe Löwig's, welchem man die ersten Versuche über die trockne Destillation der Valeriansäure verdankt, nicht erklären; ich sah nicht ein, wie dieser Chemiker reines Valeron hatte erhalten können, da doch während des ganzen Verlaufs der Destillation sich beträchtliche Quantitäten gekohlter Gase entwickeln, welche doch nur aus einer Zerlegung des Valerons selbst hervorgehen können. Die Resultate, welche den Gegenstand dieser Denkschrift bilden, werden, wie ich hoffe, die wahre Natur der Producte der trocknen Destillation der Valeriansäure nachweisen; man wird sich überzeugen können, dass diese Producte weit davon entfernt sind, reines Valeron zu sein, und dass man sie als Valerian-Aldehyd, welches kaum mit Spuren von Valeron verunreinigt ist, betrachten muss.

Trockne Destillation des valeriansauren Baryts.

Das Salz, mit welchem die folgenden Versuche gemacht wurden, war mit einer direct aus dem Baldrian gewonnenen Säure gebildet. Es ist weiss, weich anzufühlen, verworren krystallisirt in kleinen durchsichtigen glänzenden Prismen; es enthält zwei Aequivalente Krystallwasser, 9,5 Proc. entsprechend. Mit der Luft in Berührung, efflorescirt es und verliert 2 bis 2,5 Proc. seines Krystallwassers. Diese Eigenthümlichkeit ist schon von Chevreul bei dem phocensauren Baryt bemerkt worden. Dieser valeriansaure Baryt ist völlig in Wasser löslich; seine Auflösung geht leicht von Statten; sie zeigt eine leicht alkalische Reaction, welche man ohne Zweifel einem Gehalt an freiem Baryt, welchen

as Salz zurückgehalten hat, zuschreiben muss. Die Verbrennungen mit Schwefelsäure gaben in der That Mengen von schwefelsaurem Baryt, welche stets einen leichten Ueberschuss der ase zeigten.

Um der Reinheit der verbundenen Säure, welche zu meinen ersuchen dienen musste, gewiss zu sein, verwandelte ich eine ewisse Menge valeriansauren Baryt in das Silbersalz; diess gab, ı Berührung mit der Luft verbrannt, folgende Resultate:

0,200 Grm. valeriansaures Silber gaben 0,103 reines metallisches Silber, ein Resultat, welches völlig übereinstimmt mit er Formel:

$$C_{10}H_9Ag + O_4,$$

elche die Zusammensetzung des valeriansauren Silbers ausdrückt; an hat:

	Versuch.	Rechnung.
Silber	51,5	51,7
Säure	48,5	48,3
	100,0	100,0.

Bis zu einer Temperatur von nahe 350° verliert der valeriansaure Baryt nur sein Krystallwasser; er erleidet keine weitere eränderung; aber über diese Temperatur hinaus erhitzt, beginnt r sich zu zersetzen und giebt, wie ich diess schon oben erähnte, eine fortwährende Entwickelung von brennbarem, mit ark leuchtender Flamme verbrennendem Gas; man erhält zu leicher Zeit einige schwach gefärbte Tröpfchen einer stark echenden Flüssigkeit.

Aber eine weit höhere Temperatur, die der dunkeln Rothlühhitze, ist nöthig, um eine vollständige Zerlegung zu bewirken. h habe den valeriansauren Baryt in der That länger als vier tunden bei einer Temperatur von ungefähr 400° in einem Metallade erhalten, und die Menge der erhaltenen flüssigen Producte ar fast unbemerklich; nur im freien Feuer und bei dunkler Rothlühhitze konnte ich eine hinreichende Menge flüssiger Producte halten. Der in der Retorte bleibende Rückstand ist nichts eiter als kohlensaurer Baryt, verunreinigt mit einem schwachen bsatz von Kohle.

Valeral.

Mit diesem Namen werde ich die neue Substanz bezeichnen, eren Geschichte den vorzüglichsten Gegenstand dieser Denkschrift

bildet und welche nichts Anderes ist als das Aldehyd der Valeriansäure.

Um dieselbe in reinem Zustande zu erhalten, unterwirft man das rohe Product der trocknen Destillation des valeriansauren Baryts mehreren Rectificationen; man gelangt so dahin, eine hinreichend beträchtliche Menge einer Flüssigkeit abzuscheiden, welche bei wenig über 100 Grad siedet. Diese Flüssigkeit ist das reine Valeral oder Valerian-Aldehyd.

Diese Verbindung zeigt folgende Eigenschaften. Sie ist klar und farblos, sehr beweglich; sie siedet bei ungefähr 110 Grad, ihre Dichtigkeit bei 22 Grad ist 0,820; ihr Geschmack ist brennend, ihr Geruch kräftig und durchdringend; sie ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen. Das Valeral ist leicht entzündlich und brennt mit einer glänzenden, leicht blau gesäumten Flamme.

Die oxydirenden Körper verwandeln im Allgemeinen das Valeral in Valeriansäure, diese Oxydation erfolgt gleichfalls bei Berührung mit Sauerstoff und Platinschwamm.

Salpetersäure von der gewöhnlichen Concentration übt eine sehr lebhafte Einwirkung auf das Valeral; man erhält eine stickstoffhaltige Verbindung, welche dichter als Wasser und in allen Puncten der Buttersalpetersäure ähnlich ist; ich werde sie der Analogie wegen mit dem Namen *Valeriansalpetersäure* bezeichnen.

Die Bildung dieser Verbindung ist von einer Entwickelung rother Dämpfe, von Stickstoffoxyd und eines farblosen Gases begleitet, welches leicht entzündlich ist und mit sehr glänzender Flamme brennt.

Ich beabsichtige, sowie meine Beschäftigungen es erlauben, ein vollständiges Studium dieser neuen Classe von stickstoffhaltigen Verbindungen zu unternehmen, von welchen ich das erste Beispiel in meinen Untersuchungen über die Erzeugnisse der Buttersäure angezeigt habe.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Metaceton hat mir in der That eine völlig analoge Verbindung gegeben, welche ich *Metacetonsalpetersäure* nennen werde und deren Salze eine solche Aehnlichkeit mit den buttersalpetersauren Salzen zeigen, dass es leicht wäre sie mit diesen letztern zu verwechseln.

Zusammensetzung des Valerals. Da die Valeriansäure zur Formel hat:

$$C_{10}H_{10} + O_4,$$

so würde die des Valerian-Aldehyds sein:

$$C_{10}H_{10} + O_2.$$

Zu diesem Resultat führen in der That die Analysen dieser Substanz.

I. 0,306 Grm. des Stoffes gaben 0,320 Wasser und 0,773 Kohlensäure. Diese Verbrennung wurde nicht mit einem Strome von Sauerstoffgas beendigt.

II. 0,358 Grm. derselben Probe gaben 0,385 Wasser und 0,916 Kohlensäure. (Die Verbrennung wurde mit einem Sauerstoffstrome beendigt.)

III. 0,321 Grm. Valeral (Rückstand von der Bestimmung der Dampfdichtigkeit) gaben 0,347 Wasser und 0,819 Kohlensäure.

IV. 0,284 einer andern Probe gaben 0,303 Wasser und 0,726 Kohlensäure.

Diese Resultate führen für hundert Theile zu folgenden Resultaten:

	Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
C_{10}	= 750	69,8	69,0	69,8	69,5	69,7
H_{10}	= 125	11,6	11,6	11,8	11,9	11,8
O_2	= 200	18,6	19,4	18,4	18,6	18,5
	1075	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Dichtigkeit des Dampfes bestätigt die oben angegebene Formel. Neben mehreren andern gab eine Bestimmung folgende Resultate:

Uebergewicht des mit Dampf gefüllten Ballons über das Gewicht desselben, mit Luft gefüllt	0,282
Temperatur bei der Wägung	21°
Barometerdruck	0,751 M.
Temperatur des Oelbades	185°
Inhalt des Ballons	278 Cb.C.
Luftrückstand	2,5 Cb.C.

Es leitet sich aus dieser Beobachtung ab:

für das Gewicht eines Litre Dampf	3,801 Grm.
für die Dichtigkeit, auf die Luft bezogen	2,93 -

Die Rechnung giebt:

$$\frac{C_{10}H_{10}O_2}{4} = 2{,}96.$$

Um den Grad der Reinheit des rohen Valerals kennen zu lernen, machte ich die Verbrennung mit einer Probe der flüssigen Producte, welche einfach durch Berührung mit geschmolzenem Chlorcalcium während vierundzwanzig Stunden ausgetrocknet waren, aber keine Rectification erlitten hatten. Folgende Resultate wurden erhalten:

0,355 Grm. des Stoffes gaben 0,373 Wasser, und 0,921 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

Kohlenstoff	70,7
Wasserstoff	11,7
Sauerstoff	17,6
	100,0,

eine Zusammensetzung, welche sich nur wenig von der des reinen Valerals entfernt; das Valeron hingegen erfordert weit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, denn seine Formel ist:

$$\left\{\begin{matrix} C_{10}H_{10}+O_2 \\ C_8H_8 \end{matrix}\right\} \text{ man hat für die Zusammensetzung in 100: } \quad \begin{matrix} C = 76{,}0 \\ H = 12{,}7 \\ O = 11{,}3 \\ \hline 100{,}0. \end{matrix}$$

Wenn man annimmt, dass das rohe Product einzig aus Valerian-Aldehyd und aus Valeron bestehe, so kann diess nur eine Mischung von ungefähr 90 Proc. der ersten Substanz und von 10 der zweiten sein.

Bildung des Valerals. — Die mitgetheilten Thatsachen bestätigen meine Theorie der Acetone, zu welcher ich durch frühere Versuche über die Buttersäure-Reihe geführt wurde. Diese Theorie erklärt unter andern auf eine genügende Weise die Bildung des Valerals. Bei der trocknen Destillation der Valeriansäure oder ihrer Salze nehmen 2 Aequivalente derselben an der Zersetzung Theil; man hat:

$$\left\{\begin{matrix} (C_{10}H_{10}+O_4) - O_2 & = C_{10}H_{10}+O_2 \text{ Valeral,} \\ [(C_{10}H_{10}+O_4)+O_2] - C_2O_4 - H_2O_2 & = C_8H_8 \text{ Butyrène.} \end{matrix}\right.$$

Andrerseits zeigt sich das Valeron als eine Vereinigung dieser beiden einfachen Verbindungen:

$$\underbrace{C_{18}\,H_{18} + O_2}_{\text{Valeron.}} = \begin{cases} C_{10}\,H_{10} + O_2 \\ C_8\ \ H_8. \end{cases}$$

Die Gase, welche sich sehr reichlich während des Verlaufs der ganzen trocknen Destillation des valeriansauren Baryts entwickeln, würden demnach nur Butyren sein? Es ist mir nicht möglich gewesen, diese Frage völlig zu lösen, ich werde aber später darauf zurückkommen.

Die Essigsäure giebt bei der trocknen Destillation nur Aceton, die Buttersäure in fast gleichen Verhältnissen Butyral und Butyron; die Valeriansäure giebt ein Product, welches fast nur aus Valeral besteht. Diess sind eben so viel nicht vorherzusehende Thatsachen, aber dennoch ist es leicht, sich darüber Rechenschaft zu geben. Die Acetone, welche nach meiner Theorie Verbindungen von Aldehyden mit einfachen Kohlenwasserstoffen sind, bilden sich nur bei sehr hohen Temperaturen; wenn wir die Säuren der homologen Reihe Gerhardt's $R\,O_2$ durch die allgemeine Formel

$$\varDelta n + O_4$$

ausdrücken, so sieht man, dass das Aequivalent eines Acetons, welches nach der Formel

$$\begin{cases} \varDelta n + O_2, \\ \varDelta n \ - 1 \end{cases}$$

zusammengesetzt sein wird, beträchtlich wächst, durch eine sehr geringe Vermehrung des Coëfficienten n; und man begreift nach diesem, dass so complexe Substanzen, wie das Valeron $= C_{18}\,H_{18} + O_2$, der hohen Temperatur nicht widerstehen können, welche ihre Bildung erfordert. Selbst wenn $n = 8$ oder 10, haben die Acetone nur eine augenblickliche Existenz; sie zersetzen sich, sie erzeugen das Aldehyd der Säure und das ergänzende Molecül $\varDelta n - 1$ wird frei. Gern hätte ich diesen Untersuchungen eine grössere Ausdehnung gegeben.

LXXXII.
Fortsetzung der Versuche zur Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche der Mensch in 24 Stunden ausathmet.

Von
E. A. Scharling, Prof. zu Copenhagen.

(Aus d. Schriften d. königl. dän. Gesellschaft der Wissenschaften.)

Seit der Veröffentlichung meiner Untersuchungen über die Kohlenstoffmenge, welche in der Form von Kohlensäure in der Zeit von 24 Stunden von dem Menschen durch Haut und Lungen ausgeathmet wird, haben die Franzosen Andral und Gavarret eine Abhandlung über denselben Gegenstand mitgetheilt; jedoch haben diese nur die aus dem Munde und der Nase ausströmende Kohlensäure zu bestimmen gesucht und ihre Versuche alle um Mittag zwischen 1—2 Uhr, nicht zu verschiedenen Zeiten des Tages angestellt.

Andral und Gavarret experimentirten mit 70 Personen verschiedenen Geschlechts und Alters; und um eine Vergleichung der von ihnen erhaltenen Resultate mit den meinigen anstellen zu können, musste zuerst das Verhältniss bestimmt werden zwischen der Kohlenstoffmenge, welche durch Nase und Mund ausgeathmet wird, und derjenigen Menge, die vielleicht auf anderm Wege aus dem menschlichen Körper frei wird. Ich habe deswegen hierüber eine neue Reihe von Versuchen ausgeführt und durch dieselben zugleich noch eine andere Frage zu lösen gesucht, ob nämlich eine merkliche Menge der ausgedunsteten Kohlensäure in den Kleidern zurückgehalten werde. Ich brachte zu diesem Zwecke in dem Deckel meines Apparates eine Oeffnung von $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser an, in welche ein luftdichtes, elastisches Rohr, welches mit einer Maske von Kautschuk verbunden war, eingesetzt wurde. Die Maske wurde so dicht wie möglich über den Kopf der in dem Kasten befindlichen Person gespannt.

Die zu diesen Versuchen benutzten Personen waren zuweilen gänzlich nackt, zuweilen hatten sie ihre gewöhnlichen Kleider an. In beiden Fällen waren die erhaltenen Resultate gleich, so dass also die Meinung, dass eine bemerkbare Menge Kohlenstoff von

Kleidern zurückgehalten werde, sich als unbegründet erwie-
st.

Da ich bei diesen Versuchen die in dem Kasten befindliche
nicht als gesättigt mit Feuchtigkeit betrachten konnte, so
e die Luft in den Proberöhren vor der Anstellung des Ver-
s mittelst Chlorcalcium ausgetrocknet.

Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

rwachsener Mann dunstet		
1 Stunde ungefähr	0,373	Grm. Kohlenstoff aus;
nabe von 10 Jahren	0,124	- - -
ädchen von 10 Jahren	0,124	- - -
ädchen von 19 Jahren	0,272	- - -

Wenn man diese Kohlenstoffmengen von den in meinen frühe-
ersuchen erhaltenen abzieht, so dass, wo kein Versuch zwi-
 1 und 2 Uhr angestellt worden ist, man die Mittelzahl der
Versuche nimmt, die zunächst vor und nach dieser Zeit aus-
rt wurden, so erhält man die folgenden Resultate:

	Kohlenstoff, vom ganzen Körper in 1 Stunde ausgedunstet.	Kohlenstoff, in 1 St. ausgedunstet, ohne durch Mund und Nase zu gehen.	Kohlenstoff, welcher durch Nase und Mund ausgeathmet worden ist.	
			Nach Scharling.	Nach Andral und Gavarret.
No. 1.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
sperson (28 Jahr)	11,740	0,373	11,367	12,4
No. 2.				
sperson (16 Jahr)	11	0,181	10,819	10,2
No. 3.				
s ($9\frac{3}{4}$ Jahr)	6,55	0,124	6,426	5,9 *)
No. 4.				
hen (19 Jahr)	8,316	0,272	8,044	7
No. 5.				
hen (10 Jahr)	6,196	0,124	6,072	6

) Da Andral und Gavarret 6,8 Grm. bei einem 10jährigen Knaben,
hr entwickelt war, fanden, während der Knabe, mit welchem ich den
h anstellte, mager und schwach und nur $9\frac{3}{4}$ Jahr alt war, so habe ich
rm. angeführt, welches die Mittelzahl der von Andral mitgetheilten
ate für einen Knaben von 8 und einen Knaben von 10 Jahren ist.

Man sieht hieraus, dass eine grössere Uebereinstimmung zwischen den in Paris und von mir angestellten Versuchen sich findet, als man nach den verschiedenen Individuen und den Methoden, die angewandt wurden, hätte vermuthen sollen.

Da die Versuche, wie viel Kohlenstoff durch die Haut hindurchgeht, zunächst angestellt worden sind, um zu erfahren, wie viel Kohlenstoff man im höchsten Falle von der aus dem ganzen Körper ausgedunsteten Menge abziehen musste, so können die angeführten Resultate eigentlich nicht als eine schliessliche Beantwortung der Frage betrachtet werden, ob die Haut überhaupt zur Entwickelung von Kohlensäure beiträgt; denn die kleinen Quantitäten, die gefunden wurden, könnten möglicher Weise von einer vielleicht augenblicklichen Undichtigkeit zwischen dem Gesichte der Personen und der Maske, oder aus dem Anus herrühren; aber selbst wenn dieses, was ich jedoch durchaus keinen bestimmten Grund habe anzunehmen, wirklich der Fall gewesen wäre, so würde dadurch doch offenbar die Uebereinstimmung der von Andral und Gavarret angestellten Versuche mit den meinigen nicht wesentlich beeinträchtigt werden. Obgleich es mich gefreut hat, diese Versuche von mehreren Verfassern günstig beurtheilt zu sehen, so kann ich doch nicht unterlassen, zu bemerken, dass sowohl Weinlig im „Pharmaceutischen Centralblatt, 1843. S. 764“, wie auch Marchand in seinem „Lehrbuch der physiologischen Chemie, S. 449“ *) mit Unrecht die Zahlengrössen Andral's und Gavarret's verglichen haben mit den *Mittelzahlen* aus meinen Versuchen, die zum Theil zu Zeiten angestellt sind, wo die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure geringer ausfällt als zu andern Zeiten des Tages. Bei einer solchen Zusammenstellung nämlich ergiebt sich, dass die Versuche von Andral und Gavarret ein etwas grösseres Resultat zeigen als die meinigen; aber dass diess in Wirklichkeit nicht der Fall sei, wird man aus der oben mitgetheilten Tabelle ersehen.

Professor Liebig tadelt die von mir angewandte Methode, indem er behauptet, dass es leichter sei, die Kohlenstoffmengen in den Nahrungsmitteln und den Excrementen zu bestimmen, als in

---

*) In meinem „Lehrb. der physiolog. Chemie“ habe ich mit Recht die Zahlen Andral's und Gavarret's mit denen von Scharling *nicht* verglichen. Hr. Scharling muss daher wohl die citirte Stelle missverstanden *haben.* Md.

der ausgeathmeten Kohlensäure, eben so wie bei einer Untersuchung, wie viel Rauch von einer Quantität Tabak gebildet werde, leichter das Gewicht des Rauches durch die vorangehende Wägung des Tabaks und die spätere der zurückgebliebenen Asche bestimmt werden könnte als durch das Aufsammeln und Wägen des bei der Destillation gebildeten Rauches *). Es wird indessen einem Jeden einleuchtend sein, der die Quantität dessen, was ein Mensch verzehrt, zu bestimmen versucht hat, dass dabei so viele Schwierigkeiten sich zeigen, dass es fast eine Unmöglichkeit ist, die nöthige Genauigkeit zu erreichen, wenn nicht besondere Umstände eine solche Untersuchung begünstigen. Prof. Liebig glaubt solche gefunden zu haben, indem er zunächst seine Untersuchung mit Menschen anstellte, deren Nahrungsmittel von einer öffentlichen Anstalt geliefert werden. Er hat nämlich als Grundlage für seine Versuche und Berechnungen zunächst einige Angaben über die monatlich in die Caserne zur Unterhaltung von 855 Soldaten gelieferten Nahrungsmittel benutzt.

Nach meiner Meinung beweisen diese Angaben indessen nicht, was sie beweisen sollen; denn es ist keine Sicherheit vorhanden, dass das, was angegeben wird, auch wirklich geliefert worden sei, und sie kann auch der Natur der Sache nach nicht vorhanden sein. Auch kann die ungefähre Bestimmung, wie viel Kohlenstoff in den Excrementen eines Soldaten enthalten sei (s. S. 292 der „Organischen Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie"), nicht als genügend betrachtet werden. Aus diesen Gründen, und nicht weil ich die vielen Schwierigkeiten übersehen habe, welche der directen Bestimmung des Gewichtes der ausgeathmeten Kohlensäure entgegentreten, fand ich mich veranlasst, diesen Gegenstand nach einer andern als der vom Prof. Liebig gewählten Methode einer Untersuchung zu unterwerfen. Dass Prof. Liebig dieses übersehen hat, wundert mich weniger, als dass er ferner meine Versuche **) tadelnd beurtheilt, weil nicht hinlänglich berücksichtigt worden sei, ob die Personen,

---

*) Bemerkungen über das Verhältniss der Thier-Chemie zur Thier-Physiologie, von Liebig, S. 21—22.

**) Ungeachtet mein Name nicht genannt worden ist (Bemerkungen etc. von Liebig, S. 22), vermuthe ich doch, dass der Tadel meinen Versuchen gilt, da es mir unbekannt ist, ob auch Andere über diesen Gegenstand Versuche angestellt haben mit Menschen, die in einem Kasten eingeschlossen waren.

mit welchen die Versuche angestellt wurden, hungrig waren, oder ob sie kurz vorher gegessen hatten; ja er fügt sogar hinzu, dass, wenn man den Beikommenden in den Kasten eine Flasche Wein mitgegeben oder vor dem Versuche eine tüchtige Portion Leberthran gegeben hätte, dass dann die Resultate ohne Zweifel ganz anders ausgefallen sein würden.

Hieran zweifelt gewiss Niemand; aber Jeder, der die Beschreibung meiner Versuche mit Aufmerksamkeit liest, wird finden, dass ich gerade so viel wie möglich alle die Umstände berücksichtigt habe, welche schon Prout zu seiner Zeit als einflussreich auf die Respiration betrachtete; der angeführte Vorwurf ist also unbegründet.

Mit mehr Recht macht Liebig darauf aufmerksam, dass seine Angabe von 27,8 Loth Kohlenstoff für Menschen gilt, die täglich 4 Stunden lang exerciren und die also eine starke körperliche Bewegung haben; wogegen die Personen, welche man in einen Kasten einsperrt, sich ruhig verhalten müssen. Aber hieraus folgt nur, wenn unsere Versuche im Uebrigen gleich richtig sind, dass meine Versuche besser als die von Liebig ausgeführten geeignet sind, zu bestimmen, wie viel Kohlensäure solche Menschen ausathmen, welche keine so starke körperliche Bewegung haben, als mit 4 Stunden Exerciren verglichen werden könnte, welches von der Mehrzahl der gebildeteren Menschen gilt und namentlich von allen Frauenzimmern. Freilich hat Prof. Liebig ferner angegeben, dass in einer ihm bekannten Haushaltung 9 Personen (4 Kinder und 5 Erwachsene) im Durchschnitt jede 19 Loth Kohlenstoff verzehrt; aber da diese Berechnung auf einer durchaus willkührlichen Bestimmung der Kohlenstoffmenge, die mit den Excrementen *) fortgeht, beruht, so hat diese Angabe nur wenig Werth. Etwas Aehnliches gilt von den Angaben über die Kohlenstoffmenge, welche die Gefangenen in den von Liebig angeführten Gefängnissen geniessen.

Um aber eine vollständigere Vergleichung unserer Versuche möglich zu machen, habe ich nach Angaben, die im Folgenden näher mitgetheilt werden, zu bestimmen gesucht, wie viel Kohlen-

*) Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie, S. 37: „In dieser Haushaltung wurden im Monat verbraucht: 151 Pfd. Schwarzbrod u. s. w., *der Kohlenstoff der Gemüse und Kartoffeln, des Wildprets, Geflügels und Weins für die Excremente angeschlagen.*“

stoff in der Menge an Nahrungsmitteln, die für jeden Matrosen auf den königlich dänischen Orlogsschiffen berechnet wird, enthalten ist. Bei diesen Berechnungen habe ich die von Professor Liebig in der angeführten Schrift mitgetheilten Analysen über die Kohlenstoffmengen im Fleisch, Brod u. s. w. benutzt. Das Resultat war, dass jeder Matrose täglich höchstens 22⅘ Loth Kohlenstoff erhält; von dieser Quantität muss man den Kohlenstoff abziehen, welcher mit den Excrementen fortgeht (nach Liebig 1,21 Loth).

Aber hierbei muss man noch bemerken, dass die angegebenen Quantitäten der Nahrungsmittel, in welchen 22⅘ Loth Kohlenstoff enthalten sind, wahrscheinlich grösser sind als die wirklich verzehrten Quantitäten; denn, abgesehen von dem was bei der Zubereitung und Austheilung der Nahrungsmittel verschüttet wird und verloren geht, so ist natürlich, dass die Proviantverwalter keine Veranlassung haben, sich durch eine zu kleine Angabe irgend einem Verluste auszusetzen; aber eine durchaus genaue Angabe ist, der Natur der Verhältnisse nach, fast unmöglich.

Man kann also kaum sich irren, wenn man annimmt, dass die Menge Kohlenstoff, welche im Durchschnitt von jedem Matrosen als Kohlensäure ausgedunstet wurde, kleiner als 21 Loth gewesen sei.

Diese Matrosen befanden sich auf einem Uebungszuge und hatten deshalb weit mehr Arbeit als die Seeleute im Allgemeinen; sie haben deswegen ohne Zweifel mehr Kohlensäure ausgedunstet als Leute thun, die weniger arbeiten. Aber hieraus sieht man, wenn man überhaupt solchen Berechnungen Vertrauen schenken will, dass die Kohlenstoffmenge, welche ein stark arbeitender Mann in 24 Stunden ausdunstet, bedeutend weniger beträgt als 27,8 Loth.

In naher Beziehung zu den Untersuchungen über den Einfluss, welchen körperliche Anstrengungen auf die Respiration äussern, stehen die Untersuchungen über den Einfluss der Wärme auf dieselbe. Professor Liebig hat in dem angeführten Werke „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ unter anderm zu beweisen gesucht, dass die klimatischen Verhältnisse auf die Respiration einen grossen Einfluss ausüben müssen, und indem er ausgeht von der Hypothese, dass

die Menschen und Thiere in den kälteren Ländern mehr Sauerstoff einathmen und eine grössere Menge Wärme abgeben als in der heissen Zone, so gelangt er zu dem Schluss, dass die Menschen und Thiere in den kälteren Gegenden nicht allein eine grössere Menge, sondern auch viel kohlenstoffreichere Nahrungsmittel zu ihrem Unterhalte bedürfen als in den heissen Ländern. Ja er glaubt sogar, dass die Bewohner warmer Länder krank werden würden, wenn sie dieselben und eben so viele Nahrungsmittel zu sich nähmen, als die Bewohner der kälteren Länder *).

Zur Bestätigung dieser Behauptung führt er unter anderm an, dass die Engländer ihren Appetit verlieren, wenn sie nach Jamaica kommen, und dass die Samojeden eine Menge Fisch, Fleisch, Thran und Talg verzehren, welche letztere Stoffe bekanntlich besonders reich sind an Kohlenstoff. Aus ähnlichen Gründen nimmt er an, dass die Menschen in dem gemässigten Klima ein ganzes Achtel an Nahrungsmitteln im Winter mehr als im Sommer nöthig haben.

Wenn aber die angeführten Erfahrungen eine beweisende Kraft haben sollen, so ist es nicht genug, dass sie wahr sind, sondern es muss ferner untersucht werden, ob nicht andere und wichtigere Gründe als die Wärmeverschiedenheit in der Atmosphäre hier sich geltend machen.

Was die Erfahrung anbetrifft, dass die Engländer und andere Bewohner der gemässigten Klimate ihren Appetit verlieren, wenn sie in die wärmeren Länder kommen, so wird dadurch nicht bewiesen, dass dieselben Personen deswegen weniger Kohlensäure in den warmen Ländern ausathmen als in den kalten; und selbst das scheinbar Richtige des Liebig'schen Schlusses fällt gänzlich weg, wenn man die Lebensart der verschiedenen Bewohner in einem und demselben Klima mit einander vergleicht. Hinsichtlich der heissen Länder hat unser einsichtsvoller Landsmann, Lector Liebmann, mir die folgenden Angaben mitgetheilt über die täglichen Nahrungsmittel, welche der wohlhabende Spanier in Mejico unter einer mittleren Temperatur von 25° C. zu sich nimmt, so wie über die Kost, die der arme Indianer erhält, wenn er auf der Reise den Fremden begleitet, oder sonst für Andere arbeitet.

*) S. 23.

Spanisch-amerikanischer Speisezettel unter einer mittleren Temperatur von 25° *C.*

Morgens 6 Uhr. Chocolade mit Feinbrod (2 Loth trockne hocolade).

9 Uhr. Warmes Frühstück. — 2 Spiegeleier (in Schweineett gebraten), *Bacalao* (Bergfisch, mit Fett gekocht), Hühnericassee, *Frijol* (schwarze Bohnen, in Fett mit Zwiebeln und spaischem Pfeffer gebraten).

11 Uhr. Früchte, Eingemachtes, ein Glas Wein.

2 Uhr. Mittagsessen. 1) *Caldo* (eine Tasse Bouillon). 2) *lla podrida* (welches aus 5 Sorten Fleisch und 12 — 16 Arten rünes besteht) *). 3) Fisch mit Oelsauce. 4) *Guisado* (verchiedene Ragouts). 5) *Asado* (gebratenes Geflügel oder Wild).) Salate. 7) *Frijol.* 8) Kuchen. 9) *Dulce* (Eingemachtes).

7 Uhr. Chocolade mit Brod.

11 Uhr. Warmes Abendessen. 1) Gebratenes Huhn. 2) lale. 3) *Frijol.*

12 warme Tortillen (Maïskuchen), jede ungefähr 1½ Loth hwer, werden in der Regel zu den verschiedenen Mahlzeiten glich verzehrt.

Die Kost der Indianer besteht in der Regel aus 15 grossen ortillen, von denen jede ungefähr 4 Loth wiegt, mit Salz und anischem Pfeffer.

Wundert man sich über die Masse von Speisen, welche ein ungriger Samojede geniessen kann, so muss man gewiss nicht eniger erstaunen, wenn man den bequemen Spanier (dessen anze Tagesarbeit in einem Spazierritt besteht) täglich eine lche Menge fetter Nahrungsmittel verzehren sieht, welche bei eitem das übertrifft, was wir Nordländer, selbst in dem strengen Winter, verzehren; und doch lebt der Spanier in Mejico, wie ngeführt wurde, in einer mittleren Temperatur von 25° C. und einem hoch über dem Meere belegenen Lande. Ich werde mir rlauben, noch ein paar andere Beispiele von grosser Gefrässigkeit nzuführen. Heber **) erzählt Folgendes: „Ich ergötzte mich aran, heute die eingebornen Matrosen speisen zu sehen. Sie

---

*) Bei der Anrichtung wird sehr sorgfältig darauf gesehen, dass Jeder twas von allen diesen Hauptbestandtheilen des Gerichtes erhält.

**) *Narrative of a journey trough the upper provinces of India from Calcutta to Bombay, p.* 45.

sassen auf dem Deck in einem Kreis um eine *ungeheure* Schüssel Reis, während eine kleine Sauceschale, die mit Karri und Zwiebeln angefüllt war, zwischen jedem 3. oder 4. Mann stand. Die Masse, welche sie speisen, ist *ungeheuer* und beweist vollkommen, dass die gewöhnliche Meinung von der grossen nährenden Kraft des Reises falsch ist. Im Gegentheil glaube ich, dass der vierte Theil an Kartoffeln hinreichend sein würde, den kräftigsten und angestrengt arbeitenden Mann zu sättigen etc." — Die Unrichtigkeit der Ansicht Heber's von der nährenden Kraft des Reises berechtigt nicht, die Wahrheit zu bezweifeln, dass der Reis in sehr grossen Quantitäten verzehrt wird.

Von einem Landsmann, der gleichfalls von den Hindus als sehr starken Essern spricht, wenn sie nicht durch Armuth zur Mässigkeit gezwungen werden, wird erzählt, dass die Hindus ihre Kinder nicht fragen, ob sie gesättigt sind, sondern dass sie die Hand auf deren Magen legen, um zu fühlen, ob derselbe noch mehr fassen kann. Von den wohlhabenden Hindus berichtet James Johnston *) und Heber **), dass sie geneigt sind, ungeheure Quantitäten des sogenannten „*Ghee*" zu verzehren, einer Art von halbgeschmolzener Butter, die aus der fetten Milch der Büffel bereitet wird.

Wenden wir uns von den wärmeren Ländern zu den Polargegenden und namentlich nach Grönland, woher wir die zuverlässigsten Nachrichten haben, so stimmen verschiedene Gelehrte und Beamte, die längere Zeit in Grönland gelebt haben, darin überein, dass die Europäer in der Regel in Grönland nicht mehr essen als in Dänemark. Unser verdienstvoller Landsmann, der Botaniker Vahl, welcher viele Jahre in Grönland gelebt hat, erklärt, dass er gewöhnlich den ganzen Tag auf Jagd ausging, von dem frühen Morgen an bis spät Nachmittags, ohne etwas Anderes als einen oder zwei Schiffszwiebacke zu geniessen; und die Mahlzeit, die er nach der Heimkehr zu sich nahm, war nicht grösser, als die er hier zu Lande nach einer Tages-Excursion geniesst.

Ueber die Grönländer selbst erklärt Capitain Holböll, Inspector von Südgrönland, der 23 Jahre lang meistens in Grönland

---

*) *The influence of tropical climates on european constitutions, p.* 505.

**) In dem angeführten Werke S. 45.

gelebt hat, dass die Eingebornen in der Regel nicht mehr essen als die Europäer; aber da sie nur *eine* ordentliche Mahlzeit täglich zu sich nehmen, verzehren sie bei dieser unläugbar grössere Quantitäten, als die Europäer (die wenigstens 3 mal, zuweilen 5 mal am Tage essen) bei jeder einzelnen Mahlzeit verzehren.

Wenn die Grönländer in der kältesten Zeit an Nahrung Mangel leiden, so kann man diesem dadurch abhelfen, dass man ihnen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Pfd. trocknes Brod und eine unbedeutende Menge Speck oder Thran täglich zugesteht. Ueberhaupt nimmt der Gebrauch von eingeführten Nahrungsmitteln, wie Brod, Grütze, Erbsen, Mehl und namentlich Caffee in einem hohen Grade zu, während der Genuss des Seehundfleisches abnimmt, was also durchaus gegen die Nothwendigkeit, in den kälteren Gegenden der Erde so kohlenstoffreiche Nahrungsmittel zu geniessen, spricht.

Dass indessen die Grönländer oft übermässig essen, ist keinem Zweifel unterworfen. Der Prediger Funch sagt in der von ihm herausgegebenen Schrift, die den Titel: 7 Jahre in Grönland, führt: „Die Grönländer verzehren mit grossem Leichtsinn Alles, was man ihnen für mehrere Tage hingiebt, auf einmal. Sie haben noch nicht gelernt sich für die Zukunft zu versorgen, wogegen sie auch mit grosser Ausdauer mehrere Tage hindurch hungern."

Aber hierbei muss noch bemerkt werden, dass die Zeit, wo die Grönländer am meisten essen, gerade die ist, in welcher sie am wenigsten von der Kälte leiden; denn theils geschieht diess im Sommer, wo sie gewöhnlich Nahrungsmittel genug haben, theils im Winter, wenn sie einen reichen Fang gethan haben, und dann werden ihre kleinen Erdhäuser von den Thranlampen so erhellt und erwärmt, dass sowohl die Grönländer als die Europäer genöthigt sind die meisten Kleider abzulegen, so lange sie sich in den Erdhäusern aufhalten. „Die Hitze in diesen Wohnungen ist wie in einer Badestube, so dass die Bewohner fast nackt in denselben sitzen *)." 28° C. soll die gewöhnliche Hitze sein in diesen Wohnungen, welche wenigstens die Frauenzimmer nur selten im Winter verlassen, und wenn diess der Fall ist, so sind sie immer mit Kleidern von Seehundsfell wohl bekleidet, so dass

*) Petersen: *Hans Egedes Levnet*, p. 25.

die äussere Kälte sie nicht mehr als die Europäer abkühlt. Bedenkt man ferner, dass die Luft in einer solchen kleinen Stube, in welcher viele Menschen versammelt sind und wo die Thranlampen fortwährend brennen, bald reich an Kohlensäure werden muss, so findet sich hier gerade ein grosser Mangel an frischer Luft, und weit entfernt, dass eine grössere Entwickelung von Kohlensäure durch die Respiration stattfinden sollte, hat man hier vielmehr Grund, gerade das Entgegengesetzte zu vermuthen.

Dass die Bewohner der tropischen Länder, welche fast immer in der freien Luft oder in Wohnungen leben, wo ein schneller Luftwechsel Statt hat, unter Verhältnissen sich befinden, die einer freien Respiration weit günstiger sind, kann nicht bezweifelt werden.

Diese Erfahrungen sind indessen nicht allein Ursache, dass ich glaube, mit Recht behaupten zu können, dass unsere gegenwärtigen Kenntnisse von dem Einfluss der Wärme auf die Respiration noch durchaus nicht ausreichend sind, um die von Liebig aufgestellten Ansichten zu beweisen. Ich habe mich nämlich an die königlich dänische Admiralität gewandt, um Aufklärung darüber zu erhalten, welche Arten von Nahrungsmitteln und in wie grosser Quantität dieselben auf Seefahrten in verschiedenen Gegenden der Erde verbraucht worden sind.

Die Admiralität hat mir das im Folgenden angeführte Verzeichniss mitgetheilt von Allem, was mitgenommen worden ist: I. zur Beköstigung von 76 Mann auf einem Zuge nach Westindien vom 14. April 1842 bis zum 9. October 1843; II. zur Beköstigung von 85 Mann auf einer Fahrt in die Nordsee vom 1. Mai bis zum 30. Juli 1844; III. zur Beköstigung von 497 Mann auf einer Fahrt in die Ostsee, Nordsee und das atlantische Meer, vom 1. Mai bis zum 24. August 1841.

	I.	II.	III.
Speck *)	25 Sch.-℔ 17 L.-℔ 9 ℔	4 Sch.-℔ 14 L.-℔ $7\frac{1}{2}$ ℔	36 Sch.-℔ 9 L.-℔ $10\frac{1}{2}$ ℔
Gesalzenes Rindfleisch	46 - 4 - 3 -	7 - 7 - 15 -	63 - 12 - $3\frac{1}{4}$ -
Frisches Rindfleisch	20 - — - 11 -	3 - 13 - $12\frac{1}{2}$ -	16 - 1 - $5\frac{3}{4}$ -
Butter	9 - 19 - $13\frac{23}{32}$ -	3 - — - $12\frac{11}{16}$ -	20 - 1 - $3\frac{31}{46}$ -
Sirup	$383\frac{3}{8}$ ℔	$204\frac{1}{2}$ ℔	2057 ℔
Rosinen oder Zwetschen	$382\frac{7}{16}$ -	75 -	455 -
Gerstengrütze, à 10 L.-℔ p. Tonne	8 T. 2 Sch. $4\frac{7}{48}$ Achtel	2 T. 4 Sch. 7 Achtel	19 T. 5 Sch. 6 Achtel
Erbsen, à 14 L.-℔ p. Tonne	25 - 5 - $5\frac{7}{8}$ -	4 - 4 - — -	36 - 5 - — -
Reis, à 12 L.-℔ p. Tonne	2 - 1 - $5\frac{23}{96}$ -	— — —	— — —
Gerstengraupen, à 10 L.-℔ p. Tonne	1 - — - $5\frac{39}{96}$ -	— — —	— — —
Weisse Bohnen	— - 2 - $4\frac{7}{10}$ -	— — —	— — —
Ordinaires hartes Brod, à 10 L.-℔ p. Tonne	18 T. 9 L.-℔ $2\frac{1}{2}$ ℔	31 T. 2 L.-℔ 14 ℔	312 T. 3 L.-℔ $4\frac{1}{2}$ ℔
Feines hartes Brod, à 10 L.-℔ p. Tonne	138 - 6 - 9 -	8 - — - 10 -	— — —
Weiches Brod, à 10 L.-℔ p. Tonne	— — —	— — —	14 T. 9 L.-℔ 8 ℔

*) Bei den Angaben von Speck und Fleisch sind die Knochen, Sehnen u. s. w. mitgerechnet. Das Gewicht derselben muss man also subtrahiren, ehe man die in diesen Nahrungsstoffen enthaltene Kohlenstoffmenge berechnet.

	I.	II.	III.
Bier (zu 4 Thlr.)	17 T. 131 Pot	49 T. 71 Pot	372 T. $18\frac{3}{4}$ Pot
Bier (zu 5 Thlr.)	134 - 23 -	— —	— —
Dänischer Branntwein	$354\frac{3}{4}$ Pot	$515\frac{7}{16}$ Pot	$2085\frac{7}{16}$ Pot
Rum	$3267\frac{3}{16}$ -	—	—
Madeirawein	$935\frac{7}{8}$ -	—	—
Terragonawein	$915\frac{3}{8}$ -	—	—
Essig	$408\frac{3}{16}$ -	74 Pot	$495\frac{1}{16}$ Pot
Thee	$162\frac{7}{16}$ ℔	$29\frac{1}{2}$ ℔	182 ℔
Puderzucker	$2312\frac{1}{16}$ -	330 -	$781\frac{1}{64}$ -
Salz	—	3 Sch.	1 T.

Wenn man bei wissenschaftlichen Betrachtungen den Angaben über die Nahrungsmittel, welche ein Regiment Soldaten in einer bestimmten Zeit erhält, Vertrauen schenken kann, so kann man gewiss noch mehr sich auf die Richtigkeit der in der angeführten Tabelle mitgetheilten Zahlen verlassen; denn die Matrosen dürfen keinen Proviant an Bord mitführen und nach der Aussage der Officiere wird die gegebene Kost verzehrt, mit Ausnahme dessen, was durch Unvorsichtigkeit oder Uebermuth verloren geht.

Gleichwie Professor Liebig habe auch ich ausgerechnet, wie viel jeder Mann täglich erhält, indem ich die Mittelzahlen aus den Fahrten No. 2 und 3 berechnet habe, um sie mit den Zahlen von der Fahrt No. 1 zu vergleichen.

Hierbei findet man, dass Sirup und Zucker, Grütze, Erbsen und Rosinen durchaus in gleicher Quantität verbraucht worden sind; hingegen hat auf der Fahrt nach Westindien jeder Mann täglich mehr verzehrt an

Speck	1,7 Grm.
gesalzenem Fleisch	11,8 -
frischem Fleisch	16,46 -
	29,96 Grm.

Da Professor Liebig 23,03 Proc. Kohlenstoff in 100 Th. Fleisch annimmt, so ergiebt sich hieraus ein Ueberschuss von 6,90 Grm. reinem Kohlenstoff. Ebenfalls ist auf dieser Fahrt so viel Branntwein und Wein mehr verzehrt worden als auf den beiden andern Fahrten, dass eine ungefähre Berechnung einen Ueberschuss von 13,26 Grm. Kohlenstoff giebt; die Summe dieser Quantitäten Kohlenstoff macht also einen Ueberschuss von 20,16 Grm. aus.

Dagegen sind auf dieser Fahrt 21,27 Grm. Butter weniger verzehrt worden als auf den Fahrten No. 2 und 3. In dem „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von Liebig etc." findet man S. 993 angeführt, dass gewöhnliche Butter ungefähr $\frac{1}{6}$ Buttermilch enthält; rechnet man hierzu noch $\frac{1}{30}$ Salz, so bleibt als eigentliches Gewicht für den Fettstoff nur 17 Grm.; nimmt man hierin 70 Proc. Kohlenstoff an, so erhält man im Ganzen 11,9 Grm. Kohlenstoff. Ebenfalls ist auf den Zügen 2 und 3 mehr Brod verzehrt worden; aber dieses war aus *ungesichtetem Roggenmehl* zubereitet, während das feine harte

Brod, welches die Mannschaft auf der Fahrt No. 1 erhielt, aus gesichtetem Weizenmehl verfertigt worden war.

Rechnet man 100 Th. grobes Brod gleich 67 Theilen feines hartes Brod (Roggen enthält nämlich, wie angegeben wird, 65,6 Proc. Mehl) und berechnet man hierin die Kohlenstoffmenge zu 50 Proc. (Liebig nimmt im trocknen Roggenbrod nur 45 Proc. an), so ergiebt sich eine Verschiedenheit von 5,55 Grm. Kohlenstoff in den ungleichen Mengen an Brod, die verzehrt worden sind. Hierbei muss jedoch nicht vergessen werden, dass nach der Erklärung mehrerer Seeofficiere und Schiffsführer die Mannschaft in der Regel sehr verschwenderisch mit dem groben Brod, welches nicht geachtet wird, umgeht, so dass manches Stück grobes Brod theils den an Bord befindlichen Thieren vorgeworfen, theils in die See geworfen wird, wogegen sie sparsamer mit dem feineren Brode verfahren.

Addirt man die 11,9 Kohlenstoff aus der Butter zu den 5,55 Grm. Kohlenstoff vom Brode, so erhält man 17,45 Grm. als die Kohlenstoffmenge, welche die Matrosen auf der Fahrt nach Westindien weniger verzehrt haben als auf den Fahrten 2 und 3. Aber diese Grösse ist um 2,71 Grm. kleiner als die, welche die auf dem Zuge nach Westindien mehr verzehrte Quantität Speck, Fleisch und Branntwein ausdrückt. Oder mit andern Worten, ungeachtet einige Verschiedenheit in den Nahrungsmitteln stattgefunden hat, so sind die Quantitäten Kohlenstoff, welche die Matrosen täglich verzehrt haben, doch fast vollkommen gleich gross. Es wird bei dieser Berechnung angenommen, dass der Kohlenstoff der Kleie des Roggenbrodes unzerstört durch den Körper hindurchgeht.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn man geradezu das Gewicht der festen Nahrungsmittel bestimmt, welche auf den verschiedenen Fahrten verzehrt worden sind; denn während auf der Fahrt nach Westindien Jeder täglich 833 Grm. (oder ungefähr 55 bis 56 Loth) erhalten hat, hat auf den andern Fahrten Jeder täglich 835 Grm. *) erhalten. Von flüssigen Waaren ist an Bier gleich viel verbraucht; dagegen ist auf der Fahrt nach Westindien jedem Mann $\frac{5}{100}$ Pot Wein und Branntwein mehr zugestanden worden als auf den andern Fahrten.

*) Das Gewicht des Brodes ist auf die oben angeführte Weise als *feines hartes* Brod berechnet.

Vergleicht man diese Angaben mit der vom Lector Liebmann, dass die Indianer in Mejico täglich auf Reisen 15 Tortillen oder Maïskuchen verzehren, deren jeder ungefähr 3½ bis 4 Loth wiegt, so findet man hier eine annähernde Uebereinstimmung, welche immer hervorgehoben zu werden verdient. Auf den Schiffen, die nach Grönland geschickt werden, beträgt die tägliche Kost ungefähr 64 Loth; aber hierbei muss man bemerken, dass diess weit mehr ist als in der Regel verzehrt wird, welches man daraus sieht, dass bedeutende Quantitäten in Grönland verkauft werden, weswegen die Schiffer nicht im Stande sind anzugeben, wie viel wirklich verzehrt wird.

Wollte man aus diesen Thatsachen bestimmen, wie viel Kohlenstoff jedes Individuum täglich ausgeathmet hat, so müsste man auch wissen, wie viel Kohlenstoff im Durchschnitt mit den Excrementen fortgegangen ist; aber diese Data sind nicht vorhanden und ich muss deshalb mich beschränken, die Aufmerksamkeit auf die bestimmte Erfahrung hinzuleiten, dass, ungeachtet die Matrosen auf der Fahrt nach Westindien ungefähr 14 Monate in dem heissen Klima lebten, sie deswegen doch nicht geringere Quantitäten an Nahrungsmitteln gebraucht haben, als im Allgemeinen auf den königlichen Schiffen festgesetzt ist.

Will man also nicht annehmen, dass in den warmen westindischen Gegenden eben so viel Kohlenstoff ausgeathmet worden ist als in den kälteren nördlichen, so muss ein grösserer Theil der Nahrungsmittel im unverdauten Zustande in den wärmeren Klimaten als in den kalten wieder aus dem Körper herausgeführt worden sein; aber in jedem Falle ist es offenbar, dass aus den Berechnungen, wie viel oder wie wenig die verschiedenen Bewohner der Erde geniessen, sich nicht geradezu beweisen lässt, dass man bei der Einathmung von wärmerer Luft weniger essen und trinken wird, als wenn man die kältere Luft einathmet.

Meiner Meinung nach hat die Gewohnheit den bedeutendsten Einfluss darauf, wie viel oder wenig ein Mensch geniessen wird, wenn er übrigens freie Wahl hat. Es wird gewiss Jeder, der sich selbst oder seine nächsten Umgebungen beobachtet, erkennen, dass die meisten Menschen weit mehr Nahrungsmittel zu sich nehmen, als sie nothwendig bedürfen, um den ausgeathmeten Kohlenstoff wieder zu ersetzen. Ferner ist nicht zu läugnen, dass diese Neigung sich zu überfüllen, wenn ich diesen Ausdruck

gebrauchen darf, sich unter verschiedenen Umständen vermindert, unter welchen die Ruhe und Wärme einen bedeutenden Einfluss haben. Wenn der träge Lazarone weder Trieb noch Lust fühlt, so viel zu essen und zu trinken wie der Nordländer, so geschieht dieses gewiss weit mehr aus dem Grunde, weil er den Genuss, frei von Arbeit zu sein, über Alles schätzt, als weil er nicht ohne Nachtheil für seine Gesundheit mehr essen könnte. Uebrigens fehlt es auch durchaus nicht an Berichten über die Gefrässigkeit der Italiäner. Man hat nur nöthig, Tischbein's Brief aus Neapel vom 10. Juli 1787 an Goethe zu lesen.

Es müssen also erst *directe* Versuche über den Einfluss der Wärme auf die Respiration angestellt werden, ehe man mit Sicherheit über diese Sache ein Urtheil fällen kann. Ueber die Art und Weise, wie diese Versuche am besten ausgeführt werden, darüber kann man unläugbar verschiedener Meinung sein, aber genügend aufgeklärt ist dieser Gegenstand für den Augenblick noch nicht.

Dr. O. Kohlrausch *) spricht sich ebenfalls gegen die Ansicht aus, dass die grössere Ausdehnung der Atmosphäre, welche die Wärme bewirkt, die Annahme von einer verminderten Kohlensäurebildung bei der Respiration in den heissen Klimaten rechtfertigen könnte.

Ohne näher zu untersuchen, in wiefern in einem warmen Klima weniger gegessen wird als in einem kalten, glaubt er, dass man recht gut sich eine gleich grosse Entwickelung von Kohlensäure in warmen wie in kalten Ländern dadurch erklären könnte, dass die Lungen und die Brusthöhle, vielleicht eben so wie die Pupille im Auge, wie des Körpers Bedürfniss es eben fordere, sich ausdehnen und sich zusammenziehen. Bei dem gewöhnlichen Athemzug wird zwischen 20 und 25 Cubikzoll Luft ausgewechselt; aber bei einem tiefen Athemzug kann eine Auswechselung von 100 bis 200 Cubikzoll stattfinden.

Bei einer Verschiedenheit der Temperatur von 50° C. würde die Luft sich ungefähr um $\frac{3}{16}$ ausdehnen, oder anstatt 20 Cubikzoll müssten bei jedem Athemzug 23 und 24 Cubikzoll ausgewechselt werden; aber eine solche Verschiedenheit tritt nur während einer sehr kurzen Zeit des Jahres ein, denn theils ist der

*) Physiologie und Chemie in ihrer gegenseitigen Stellung etc., von *Dr. O.* Kohlrausch, S. 92—94.

Sommer in Grönland oft sehr heiss, theils halten sich die Grönländer, wie angeführt wurde, einen grossen Theil des Jahres hindurch in ihren warmen Häusern auf, so dass man kaum im Durchschnitt den Temperaturunterschied grösser als 10 bis 15° annehmen kann (Reikiavigs *) Mitteltemperatur ist $3\frac{1}{2}$ und Palermo's 14°C.), wodurch dieselbe Menge Luft sich nur um $\frac{1}{26}$ oder $\frac{1}{18}$ ausdehnen wird; hieraus folgt also, dass man, damit dieselbe Menge Sauerstoff an den Lebensfunctionen Theil nehme, in Palermo mit jedem Athemzug 21 Cubikzoll wechseln muss, während man in Grönland 20 Cubikzoll auswechselt.

Ich habe nicht unterlassen wollen, auf diese Hypothese aufmerksam zu machen, um zu zeigen, wie wenig bei dieser Art von Betrachtungen herauskommt, wenn man nicht die nöthigen Thatsachen zur Hand hat. Einige Versuche, die in den tropischen Ländern angestellt würden, möchten wesentlich zur Aufklärung dieses Verhaltens beitragen.

LXXXIII.

Notiz zur Geschichte des Vorkommens von Arsen in den Knochen.

Von

G. Schnedermann und *W. Knop.*

Auf der Silberhütte zu Andreasberg am Harz werden besonders arsenhaltige Erze verarbeitet und die Quantitäten des Arsens, welches im Verlaufe des Betriebes verflüchtigt wird, sind sehr beträchtlich. Die Atmosphäre führt den knoblauchartigen Geruch oft stundenweit in die Umgegend jener Hütte mit sich. In unmittelbarer Umgebung ist die Luft stets mehr oder weniger mit Arsendämpfen beladen und bei trübem Wetter durchdringt der Hüttenrauch die Wohnungen und beschlägt allmählig alle Gegenstände innerhalb und ausserhalb derselben. Die Vorräthe müssen

*) Da mir keine Angabe über die mittlere Temperatur Grönlands bekannt ist, welche übrigens für Nord- und Südgrönland sehr verschieden sein mag, so habe ich hier eine Angabe über Irland angeführt, welches zwischen $63\frac{1}{2}$ und $66\frac{1}{2}$ Grad nördlicher Breite liegt, während Grönlands Südspitze bei 59 Grad nördlicher Breite beginnt.

auf diese Weise einen, wenn auch äusserst geringen Arsengehalt aufnehmen, so wie die Gartengewächse mit Hüttenrauch angeflogen werden. Bei allen hierher gehörenden und hiermit kurz angedeuteten Bedingungen muss der schädliche Einfluss derselben auf den Gesundheitszustand der Menschen und Thiere im Laufe der Zeit hervortreten. Nach mündlichen Mittheilungen der Herren Hüttenmeister Seidensticker und Strauch auf jener Hütte haben alle seit dem langen Betriebe jener Hütte gemachten Erfahrungen gelehrt, dass der Aufenthalt daselbst bei weitem nicht so nachtheilig für die Gesundheit der Menschen sei als auf den Hütten, wo der Hüttenrauch besonders bleihaltig ist. Von Thieren gedeihen die Pferde sehr gut, Kühe nur bei sehr sorgfältigem Schutze ihres Futtervorrathes vor dem Eindringen des Hüttenrauches; Federvieh wird nach einigen Wochen lahm und stirbt nach längerer Zeit, es kann im Allgemeinen daselbst nicht gezogen werden.

Diese Umstände liessen uns eine an und für sich zwar schon hinlänglich besprochene Frage von besonderem Interesse erscheinen. Die Gründe, welche man bei den Verhandlungen über den Arsengehalt der Knochen für die Möglichkeit, dass Arsensäure unter Umständen die Phosphorsäure begleiten könne, in der chemischen Aehnlichkeit des Phosphors mit dem Arsen überhaupt gesucht hat, waren gewiss gewichtig genug. Dieselben Umstände erschienen hier wiederum besonders der Aufmerksamkeit würdig, wo alle äusseren Umstände zeigen, dass die auf jener Hütte fortwährend lebenden Wesen täglich kleine Mengen von Arsen, sei es durch Einathmen oder in der Nahrung, in den Organismus aufnehmen. Wir haben daher einige Knochen von einem Schweine, welches drei Viertel Jahre lang auf jener Hütte aufgezogen war, auf einen Arsengehalt geprüft. Nach den jetzt üblichen Methoden ist es uns unmöglich gewesen, einen Gehalt von Arsen darin aufzufinden.

LXXXIV.

Ueber Faraday's neueste magnetisch-optische Entdeckung.

Vorwort

in einem Schreiben an Prof. Marchand.

— So eben erhalte ich von meinem Freund, Herrn Professor Böttger in Frankfurt a. M., einen in erster Begeisterung geschriebenen Brief über eine auf den Zusammenhang des Lichtes mit Elektromagnetismus sich beziehende, auf beiliegendem Blatte mitgetheilte Beobachtung.

Diese eine lange gesuchte neue Welt eröffnende Beobachtung erfreute mich um so mehr, je mehr ich stets Gewicht gelegt bei meinen physikalischen Vorlesungen auf Zusammenstellung der perpendicularen bei der Lichtpolarisation vorkommenden Beziehungen mit den analogen, welche als Grundprincip des Elektromagnetismus hervortreten. Und dieser von der Natur angedeutete Zusammenhang zwischen Lichtpolarisation und Elektromagnetismus gab mir den Muth, schon im Jahr 1825 *) auf ein alterthüm-

*) S. Jahrb. der Chemie und Phys., III. Bd. (oder d. g. R. Bd. XLII) S. 379. Es ist ebendaselbst die Rede von der Art und Weise, Experimente abzulesen aus symbolischen Hieroglyphen, in welcher Beziehung ich jedoch vorzugsweise auf die in meiner *Mythologie auf dem Standpuncte der Naturwissenschaften*, S. 249—251, S. 261—265 u. S. 273—279 dargelegten Beispiele verweisen muss. Auch gehört hierher die Abhandlung über die *Natur der Sonne*, oder über die kosmische Beziehung des Lichtes zum Magnetismus, ein Nachtrag zu älteren, auf *Weltmagnetismus* sich beziehenden Zusammenstellungen (s. Journ. d. Chemie u. Phys. 1814. Bd. X. S. 1—90 und 1828. Bd. LIV. S. 434—464, welche Abhandlungen auch in einzelnen Abdrücken erschienen sind). Jene Abhandlung nämlich über das Leuchten der Sonne mit magnetischem Polarlichte wurde angeregt durch eine in meiner *naturwissenschaftlichen Einleitung in die Mythologie*, Taf. II. Fig. 13, abgebildeten Hieroglyphe, welche mit grösster Klarheit und Bestimmtheit ausspricht, dass der in dunkler Tiefe der Erde einheimische, für keinen unserer Sinne wahrnehmbare Magnetismus in der Sonne leuchte. Und diese durch eine Reihe von Thatsachen nachgewiesene Wahrheit wird durch kein (bisher so beharrliches) Ignoriren sich unterdrücken lassen. Selbst die hier zur Sprache kommende Entdeckung Faraday's wird dazu beitragen, dass sie endlich zur Prüfung und dadurch zur Anerkennung gelange.

Von solchen symbolischen Hieroglyphen ist übrigens in meiner *Einleitung in die Mythologie* allein die Rede, welche im strengsten Sinne diesen Namen verdienen, d. h. nicht blos eine naturwissenschaftliche Thatsache der Hauptsache nach, mit Vermeidung alles Ueberflüssigen, darstellen, sondern auch die wichtigsten Nebenbeziehungen scharf bezeichnen. — Man denkt sich aber leicht, dass ein naturwissenschaftliches Bild auch zu weiteren, der Phan-

liches, mit dem samothracischen Mysterienkreis zusammenhängendes Bild aufmerksam zu machen, welchem (wie ich mich ausdrückte) „höchst wahrscheinlich der Urtypus einer Hieroglyphe zu Grunde liegt, worin das *Verhältniss* bezeichnet wird des *Elektromagnetismus zum Lichte*, eine Entdeckung, nach welcher gegenwärtig unsere Physik strebt. Aber diese Hieroglyphe ist sehr zusammengesetzter Natur und schwer zu erklären. Wer Musse hat, mag darüber nachdenken und Versuche aus einem und dem andern bei der Betrachtung derselben sich dem Naturkundigen darbietenden Gesichtspuncte anstellen." — Einige Jahre darauf (in den *Annales de Chim. et de Phys.* 1829. *Tom. XLI. p.* 424) theilte Haldat seine Versuche mit, um entweder durch Wärme, oder Elektricität (mittelst verschiedener Metalle in den kräftigsten Strömen geleitet), oder durch Magnetismus Einfluss zu gewinnen auf die bei der Diffraction des Lichtes entstehenden Farbenstreifen, woraus hervorging, dass selbst die kräftigsten elektromagnetischen Ströme keinen Einfluss hatten auf die bei der Lichtinterferenz entstehenden Farben; und eben dadurch wurde auch die Hoffnung sehr geschwächt, durch die bei der Lichtpolarisation hervortretenden Farben den Zusammenhang zwischen Licht, Elektricität und Magnetismus studiren zu können. — Demnach behielt ich bei andern, dem neuesten Standpucte der Physik entsprechenden Untersuchungen jene alte mysteriöse Hieroglyphe vor Augen, und die Versuche, welche ich für Ihre Zeitschrift *) über die krampf-

---

tasie Spielraum gebenden künstlerischen Ausschmückungen Veranlassung geben könne. Ja, bei verwickelten Gegenständen kann es zuweilen nur durch Anregung der Phantasie möglich sein, Sachkundige zu weiteren Untersuchungen, welche wenigstens *angedeutet* werden sollen, anzuregen, besonders in einer Zeit, wo die *Schriftsprache gehemmt* war durch tyrannische Herrschaft der Mysterien. — Und in diesem Sinne sagte ich von jenem in Winckelmann's *Mon. ined. XLV.* und in Millin's *mythol. Gallerie, LXXXIII.* (Taf. XXVII.) abgebildeten Basrelief, dass es mir den *Urtypus* einer das Verhältniss des *Elektromagnetismus* zum Licht andeutenden Hieroglyphe zu enthalten scheine.

*) S. dies. Journ. 1845. Bd. I. (d. ges. R. Bd. XXXIV.) S. 385—420. Ich muss beifügen, dass auch meine Untersuchungen über das *Electrum* der Alten angeregt wurden durch dasselbe Bild, während ich ebendaselbst nur mit grosser Zurückhaltung etwas davon mittheilte, gleichsam einleitungsweise zur Aufklärung derselben Hieroglyphe. — Nun wird es erlaubt sein, etwas mehr mitzutheilen. Nebenbei kann dann auch der Aufsatz zur Sprache kommen in Poggendorff's *Annalen der Physik*, Bd. LXV. S. 621—637, über das sogenannte *Plinianische plumbum album*, welcher die Natur der Plinianischen *Encyclopädie* (so nennt Plinius seine Naturgeschichte selbst) *verkennt*, wenigstens unberücksichtigt lässt.

haften Zuckungen der Magnetnadel unter dem Einflusse von Kupfervegetationen mittheilte, wurden angeregt durch Betrachtungen desselben hieroglyphischen Bildes, worauf ich im Jahr 1825 aufmerksam gemacht, während ich bei dem Studium des, wie es schien, sich zuweilen darstellenden Lichteinflusses auf diese krampfhaften Zuckungen der Magnetnadel nicht so glücklich war zum Ziele zu gelangen, was ich ausdrücklich hervorhob. Doch sind gelegenheitlich einige den Lichteinfluss auf Metallvegetationen betreffende Versuche nachzutragen, da bei einigen Metallen die Abhaltung des Lichtes von der mit krystallinischer Cohärenz sich bildenden Metallvegetation günstig schien zur Hervorrufung dieser merkwürdigen Zuckungen der Magnetnadel. Wenigstens sah ich sie unter dieser Bedingung bei Zinnvegetationen sehr lebhaft entstehen, während ich zuvor nur Spuren davon erhalten hatte.

Sie sehen nun, welche specielle Veranlassung ich habe, Ihnen die beiliegende wissenschaftliche Notiz meines Freundes Böttger zum Abdruck in Ihrem Journale mitzutheilen, obwohl dieselbe auch in andern Zeitschriften wird publicirt werden. Um so schicklicher aber schien es mir, wenigstens ein Vorwort beizufügen. Es muss sich aber dasselbe meiner so eben erwähnten Abhandlung auch in sofern anreihen, als ich darin S. 406 aufmerksam machte auf ein durch Stöhrer's magneto-elektrische Maschine sehr leicht in der schönsten und vollkommensten Ausbildung darzustellendes elektromagnetisches Phänomen, welches blos darum verkannt und gemissdeutet wurde, weil man sich nicht der zur Auffassung desselben schlechterdings unentbehrlichen hieroglyphischen Bildersprache bediente. — Die *vier*, elektromagnetischen Gesetzen gemäss sich theils links, theils rechts um drehenden *Quecksilbermagnete* hatte man sogar gänzlich übersehen. — Wenn dort von drehenden Quecksilbermagneten die Rede war, so handelt es sich bei Faraday's scharfsinnigen, vorläufig noch ein wenig hieroglyphisch mitgetheilten, aber von Böttger so schön aufgefassten und dargestellten Versuchen sogar von *Magneten aus durchsichtigen Flüssigkeiten*, welche im circular polarisirten Licht verschiedene Farben geben, je nachdem wir vom *Nordpol* zum *Südpol*, oder entgegengesetzt hindurchblicken. Es ist übrigens klar, dass, sobald Farbenerscheinungen mit magnetischen Beziehungen zusammenhängen, weder

die Newton'sche Farbentheorie mehr ausreicht, noch die neuere, den Interferenzerscheinungen sich anschliessende Wellentheorie. — Mit Recht aber werden wir nun erwarten, dass es gelingen werde, auch den perpendicular auf die Axe geschliffenen, in einem Eisencylinder eingeschlossenen Bergkrystall durch umgelegte Multiplicatordrähte in einen so starken Elektromagnet zu verwandeln, dass er dieselben Wechsel der Farbenerscheinungen durch magnetische Polumkehrung zeigt wie die dem Bergkrystall analog hinsichtlich auf circulare Polarisation wirkenden Flüssigkeiten. Und werden bei diesen Versuchen Bergkrystalle angewandt mit secundären, an ihren Seitenflächen sich zeigenden Facetten, so werden diese, wie aus Herschel's Versuchen bekannt, entgegengesetzte Farbenerscheinungen unter denselben Bedingungen zeigen, je nachdem die Facetten *rechts um* laufen oder *links um*. *Krystallinische* Beziehungen (um nicht sogleich, den im Journ. der Chem. u. Phys. Bd. XXXIX. S. 216 — 218 dargelegten Gründen gemäss, zu sagen *krystallelektrische*) werden also auch bei diesem Lichtmagnetismus von wesentlichem Einflusse sein. Aber die eben bezeichnete Rücksicht auf Krystallelektricität würde sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn wirklich der Versuch nicht gelänge mit dem festen Bergkrystall, sondern auf Flüssigkeiten beschränkt, d. h. abhängig wäre von *Beweglichkeit der Theile*. Man würde dadurch zugleich verstehen, warum Haldat bei seinen Versuchen nicht zum Ziele gelangen konnte.

In doppelter Hinsicht bedürfen wir nun, wenn wir den Zusammenhang des elektromagnetischen und optischen Phänomens studiren wollen, einer auf die Drehungen rechts um und links um sich beziehenden Zeichensprache. Zu diesem Zweck aber müssen wir den magnetischen, entgegengesetzt wirkenden Polen entsprechende *Paare von Figuren* zeichnen und zwar von Figuren, die mit *Kopf* und *Fuss* versehen sind, weil dadurch die Worte *rechts um* und *links um* erst Sinn und Bedeutung bekommen. Und wenn diese naturgemässe Figurensprache mit symbolischen, aus alten naturwissenschaftlichen Mysterien stammenden Hieroglyphen genau zusammenstimmt, so besteht eben darin der grösste Ruhm fortschreitender Naturwissenschaft, dass, während sie uns eine neue Welt eröffnet, sie zu gleicher Zeit die alterthümliche Welt aufschliesst, mit deren Missverstand die Wirren unserer Zeit nur allzusehr zusammenhängen, worauf ich in meiner vorhin erwähnten

Abhandlung S. 391 in einer Note die Aufmerksamkeit hinzulenken specielle Veranlassung hatte.

Ich wiederhole es daher, dass die Wichtigkeit der hier folgenden experimentellen Mittheilungen es rechtfertigt, wenn dieselben gleichzeitig in mehreren Zeitschriften publicirt werden.

Halle, d. 26. Dec. 1845. Schweigger.

Experimentelle Mittheilungen.

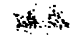
Die höchst wichtige Entdeckung des genialen englischen Naturforschers Faraday, zufolge welcher die Polarisationsebene eines durch die Axe einer hohlen elektromagnetischen Spirale hindurchgeleiteten, oder nahe bei dieser Axe vorbeigeleiteten polarisirten Lichtstrahls von dem Elektromagnet zum *Rotiren* gebracht und bald *links*, bald *rechts* gedreht werden könne, je nachdem der die Spirale durchlaufende elektrische Strom seine Richtung vom Centrum nach der Peripherie zu, oder umgekehrt nimmt, hat seit ihrer Bekanntwerdung durch das „*Athenäum*“ vom 8. Novbr. und durch den „*Rheinischen Beobachter*“ vom 7. Decbr. 1845 gewiss alle Physiker Deutschlands und Europa's mit inniger Freude erfüllt. Ein Jeder wird sich, ausgerüstet mit den mannigfaltigsten optischen, elektrischen und magnetischen Apparaten, trotz aller in jenen kurzen Referaten obschwebenden Dunkelheit, bestrebt haben, das Factum selbst durch Autopsie sogleich kennen zu lernen, aber dabei sicherlich, in Folge eben jener dunkeln Angaben, auf Schwierigkeiten gestossen sein, die den Einen vielleicht entmuthigt, den Andern zum Zweifeln, die grösste Zahl aber wohl zum ruhigen Abwarten detaillirterer, von dem Entdecker selbst herstammender Nachrichten und Angaben gestimmt haben werden. Da mir es nun, nach mannigfach abgeänderten Verfahrungsweisen, endlich gestern Abend im Kreise der Mitglieder unseres physikalischen Vereins gelungen, die schöne Entdeckung Faraday's auf das Entschiedenste zu verificiren, so beeile ich mich, durch diese Zeilen meinen Collegen die Art und Weise in aller Kürze anzudeuten, wonach ich mich eines so günstigen Resultates zu erfreuen gehabt, ohne dadurch im Entferntesten den gewiss bald erfolgenden specielleren Mittheilungen des Entdeckers vorgreifen, oder seinem Verdienste

irgendwie nahe treten zu wollen. Ich beschränke mich daher hier nur auf die einfache Angabe der Construction der von mir in Anwendung gebrachten Apparate und der Art und Weise, wie ich verfahren, einen polarisirten Lichtstrahl *mittelst eines Elektromagnets* sichtbar und verschwinden zu machen und seine Polarisationsebene zum Rotiren zu bringen. Zu dem Ende nehme man einen gewöhnlichen, zur Untersuchung für *Flüssigkeiten* dienenden Circular-Polarisationsapparat mit zwei horizontal liegenden achromatisirten Nicol'schen Prismen, zwischen denen sich bekanntlich eine gewöhnlich 2 bis 3 Linien weite und 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Enden mit Glasplatten verschlossene Messingröhre zur Aufnahme der auf ihr Drehungsvermögen zu prüfenden Flüssigkeiten befindet (die meinige hatte eine Länge von 7,5 Pariser Zoll), fülle diese Röhre mit irgend einer das Licht doppelt brechenden Flüssigkeit, z. B. mit wasserhellem Sirup, Weinsteinsäure, Terpentinöl und dergl. (ich bediente mich meist einer 33,3-procentigen Candiszuckerlösung, d. h. einer aus 1 Gewichtstheil Zucker und 2 Gewichtstheilen Wasser bestehenden Lösung, oder gewöhnlichen Terpentinöls), und schiebe sie hierauf in die Axe einer *hohlen*, der Länge nach mit einem dünnen *Eisenblechcylinder* ausgelegten elektromagnetischen Spirale (die meinige hatte eine Länge von $5\frac{1}{4}$ Zoll, ihr hohler Kern einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Zoll und enthielt fünf über einander gewickelte Lagen dicken, wohl isolirten Kupferdrahts), deren entblösste Enden, unter Vermittelung eines *Gyrotropen*, mit den Polen einer Grove'schen, etwa aus 5 oder 6 Platin-Zinkelementen bestehenden Batterie in Verbindung gesetzt werden können. Lässt man nun durch das hintere, fest stehende Nicol'sche Prisma von einer brennenden Argand'schen Lampe einen polarisirten Lichtstrahl durch die Zuckerlösung gehen und stellt das bewegliche vordere Prisma (so zu sagen: das analysirende Ocularglas) so, dass es kein Licht hindurchlässt, oder dass sich die complementären Farben im Sehfelde ziemlich decken (bei Anwendung von homogenem *gelben* Lichte war in meinem Apparate bei oben erwähnter Zuckerlösung die Drehung 40° rechts), und lässt dann durch Schliessung der Kette den elektrischen Strom so durch die Spirale gehen, dass der Strom in die rechts gewundene Spirale da eintritt, wo der polarisirte Lichtstrahl in die Zuckerlösung übergeht, dass somit die magnetische Längen-Axe mit der Richtung des Lichtstrahls

gleichlaufend ist und mit diesem zusammenfällt, so erfolgt augenblicklich eine Drehung der Polarisationsebene nach *links* um 1° 15′ und man sieht das Sehfeld nicht mehr verdunkelt, sondern *röthlich* gefärbt, eine Wirkung, die so lange andauert, als die Kette geschlossen bleibt. Kehrt man nun aber, unter Vermittelung des Gyrotropen, den elektrischen Strom um, so dass der Nordpol der magnetischen Längen-Axe so zu sagen dem Lichtstrahle entgegeneilt, so erfolgt eine Drehung der Polarisationsebene nach *rechts*, ebenfalls um 1° 15′, und das Sehfeld erscheint jetzt *bläulich-grün*. Bei Anwendung von Terpentinöl, Weinsteinsäure u. s. w. war, *welche* Concentration diese Flüssigkeiten auch haben mochten, die Drehung der Polarisationsebene stets, je nach der Richtung des elektrischen Stroms, rechts oder links, constant = 1° 15′, selbst auch dann, wenn die Plattenpaare der Säule verringert wurden; dagegen erschien der Drehungswinkel etwas kleiner, sobald die Drahtlänge der Kupferspirale verkürzt, überhaupt der Elektromagnet ein schwächerer wurde. Mit einer Spirale *ohne* Eisenblechcylinder waren die Drehungen der Polarisationsebene zwar gleichfalls noch nachweisbar, aber bedeutend geschwächt. Selbst bei Annäherung *eines* Pols von vorhin erwähntem Elektromagnet sah ich eine schwache Drehung eintreten; näherte ich z. B. dasjenige Ende der Spirale, welches bei Schliessung der Kette Nordpolarität zeigte, demjenigen Ende der die Zuckerlösung enthaltenden Messingröhre, bei welchem der polarisirte Lichtstrahl in diese eintritt, so nahm ich eine *ganz schwache* Drehung der Polarisationsebene nach *rechts* wahr. Das von Faraday vorzugsweise angewandte dimagnetisch wirkende, borsaures Bleioxyd enthaltende Glas *) kann, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, durch eine jede das Licht doppelt brechende Flüssigkeit vollkommen ersetzt werden.

Frankfurt a. M., d. 21. Dec. 1845. Rud. Böttger.

*) Poggendorff's Annalen, Bd. XVIII. S. 515.



LXXXV.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler *und* Liebig. *September* 1845.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1845.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND XXXIV—XXXVI.

A.

---

*) *Nw. bedeutet* Literarische Nachweisungen.

B.

C.

D.

E.

F.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Druck der Teubner'schen Officin in Leipzig.

Taf. I.

